

THÈSE DE

PARIS.

1888

N^o. 96.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. H. MALBOT,

Chef des travaux chimiques à l'École supérieure des Sciences d'Alger.

1^{re} THÈSE. — NOUVELLE THÉORIE GÉNÉRALE DE LA PRÉPARATION DES MONAMMONIUMS (sels de monammoniums et monamines libres) PAR LE PROCÉDÉ D'HOFMANN (série grasse et série aromatique).

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ: THERMOCIMIE.

Soutenues le *27 février* 1888, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

DEBRAY,

LIPPMANN,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1888

SÉRIE A, N° 101.

N° D'ORDRE

608.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. H. MALBOT,

Chef des travaux chimiques à l'École supérieure des Sciences d'Alger.

1^{re} THÈSE. — NOUVELLE THÉORIE GÉNÉRALE DE LA PRÉPARATION DES MONAMMONIUMS (sels de monammoniums et monamines libres) PAR LE PROCÉDÉ D'HOFMANN (série grasse et série aromatique).

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ : THERMOCIMIE,

Soutenues le *9 février* 1888, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

DEBRAY, } *Examineurs.*
LIPPMANN, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1888

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen	HÉBERT, Professeur....	Géologie.
Professeurs honoraires	{ PASTEUR. DUCHARTRE. DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée. Algèbre supérieure, Chimie.
	HERMITE	Chimie organique.
	TROOST	Astronomie.
	FRIEDEL	Géométrie supér.
	O. BONNET	Chimie.
	DARBOUX	Astronomie.
	DEBRAY	Physique.
	TISSERAND	Minéralogie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE	Physique.
Professeurs	{ BOUTY..	Mécanique rationn.
	APPELL	Chimie biologique.
	DUCLAUX.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	BOUSSINESQ.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	PICARD..	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	POINCARÉ.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	YVES DELAGE.....	Botanique.
	BONNIER.....	Physiologie.
	DASTRE.....	Physique céleste.
Professeurs adjoints..	{ WOLF.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	CHATIN	
Secrétaire.....	PHILIPPON.	

A

MONSIEUR FRIEDEL,

Hommage de profonde et respectueuse reconnaissance.

H. MALBOT.

Ce travail a été fait au laboratoire de Chimie de l'École des Sciences d'Alger, et j'adresse ici à M. Duvillier l'expression de ma reconnaissance pour les lumières de son expérience et les leçons de son exemple.

H. MALBOT,
Chef des travaux chimiques
à l'École supérieure des Sciences,
Alger.

PREMIÈRE THÈSE.

NOUVELLE THÉORIE GÉNÉRALE

DE LA

PRÉPARATION DES MONAMMONIUMS

(Sels de monammoniums et monamines libres)

PAR LE PROCÉDÉ D'HOFMANN.

(Série grasse et série aromatique.)

EXPOSÉ THÉORIQUE GÉNÉRAL.

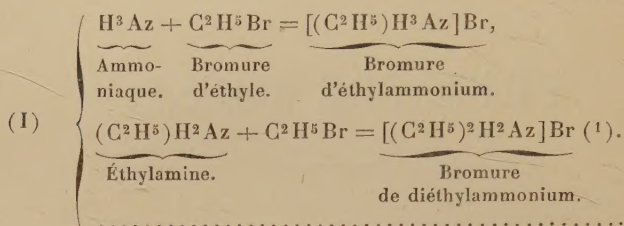
On sait que les ammoniacs composées, renfermant un radical alcoolique, ont été découvertes par Wurtz ⁽¹⁾ et que, bientôt après, Hofmann fit connaître un procédé qui permettait d'obtenir des alcalis renfermant 1, 2, 3, 4 radicaux ⁽²⁾. C'est ce dernier procédé que j'ai suivi, et je me propose, en en retraçant l'histoire, de dessiner le plan de mon travail et d'en marquer les limites.

Hofmann obtint d'abord les différents termes de la série des éthylammoniums par une suite d'opérations *séparées*,

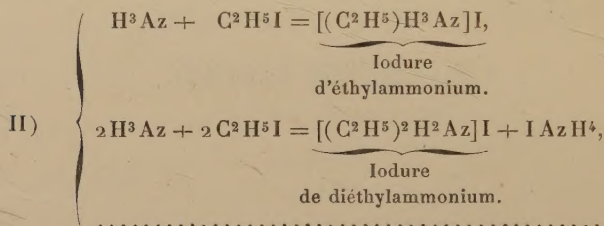
(¹) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXVIII, p. 223 ; 12 février 1849. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXX, p. 443.

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXX, p. 87, et t. XXXIII, p. 108.

qu'il a exprimées par les équations



Plus tard, Hofmann reconnut que les *sels* des quatre alcalis éthyliques se formaient dans une même opération, et qu'une grande partie de l'ammoniaque passait à l'état de sel. Il proposa les équations *simultanées* (2)



Cette nouvelle interprétation fut accueillie avec le plus vif empressement.

Il est cependant des circonstances qu'elle n'explique pas, par exemple la prédominance des sels des bases extrêmes sur ceux des bases intermédiaires, dans certaines séries.

Je me suis d'abord proposé de vérifier les équations d'Hofmann dans la série isobutylique, en me servant de chlorure d'isobutyle et d'ammoniaque en solution dans l'alcool isobutylique ou dans l'eau.

Les apparences furent très distinctes.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LXI, p. 270.

(2) *Ibid.*, 3^e série, t. LXII, p. 246.

En liqueur isobutylique, la réaction se fit facilement à 150°. Il y avait un abondant dépôt de sel ammoniac.

En liqueur aqueuse, la réaction ne s'établît qu'avec peine. Je portai la température à 170°-180°. Je finis par obtenir que la couche aqueuse se remplit complètement, à froid, d'une masse serrée de sel ammoniac. Mais il restait encore une couche surnageante égale aux $\frac{2}{3}$ du volume initial de l'éther. En voulant prolonger l'opération, sans néanmoins élever davantage la température, je ne réussis qu'à faire éclater les tubes.

Je ne pouvais m'expliquer, avec les idées admises, la persistance de la couche surnageante, surtout en ayant égard à l'énorme quantité de sel ammoniac.

Je m'occupai du traitement des produits formés en liqueur isobutylique.

Je séparai le sel ammoniac par filtration.

La liqueur étant alcaline, je la neutralisai par de l'acide chlorhydrique et je distillai. J'obtins un résidu sirupeux en assez petite quantité, et correspondant à peu près au poids de l'acide employé.

A cette remarque s'en joignirent d'autres.

Les isobutylamines, retirées de leurs sels, me parurent des bases faibles. En les dissolvant dans l'alcool, et titrant (1) en présence du tournesol, j'obtenais une valeur beaucoup trop faible, et dont l'écart augmentait rapidement de la base primaire à la secondaire et à la tertiaire. On peut aussi opérer dans l'eau, quoique la diisobutylamine et la triisobutylamine soient presque insolubles. Dès qu'une certaine quantité d'acide se trouve introduite, le tournesol semble s'arrêter au rouge net, puis, après un certain temps, revient au bleu; une nouvelle goutte

(1) Avec de l'acide sulfurique.

d'acide fait virer au rouge ; puis le bleu réapparaît. Il y a une limite particulière à chaque isobutylamine, pour laquelle la couleur rouge persiste pendant plusieurs semaines.

En voulant préparer le chlorhydrate de triisobutylamine, je m'aperçus qu'il fallait une agitation énergique pour vaincre l'indifférence de la base.

Je me demandai si, en dépit des idées généralement admises sur les amines de la *série grasse*, la base, qui se montrait si faible, ne pouvait pas être aisément déplacée par l'ammoniaque.

L'expérience fut décisive. Dès les premières gouttes, la triisobutylamine se sépara en une couche huileuse comme par l'action de la potasse.

Il en fut de même de la diisobutylamine (1).

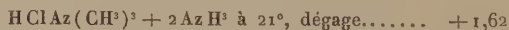
Dès lors, j'étais en état d'interpréter la préparation des isobutylamines en liqueur aqueuse.

Les couches surnageantes avaient été réunies et distillées. Le fractionnement avait été fait, sans idée préconçue, d'après la marche de la distillation.

En relisant les températures que j'avais notées, je constatai une coïncidence frappante avec les points d'ébullition indiqués par Reimer pour la diisobutylamine et la triisobutylamine. Je procédai à des titrages, j'observai les mêmes alternances de rouge et de bleu que j'avais déjà rencontrées, et j'arrivai aux mêmes limites. Je fis les sels en grand, et le doute ne me fut plus possible.

(1) On sait que l'ammoniaque déplace la plupart des alcaloïdes naturels.

Dans une expérience calorimétrique sur la triméthylamine en solution aqueuse, M. Berthelot a trouvé



« ce qui accuse un partage à peu près par moitié ».

La couche surnageante, qui restait dans la préparation en liqueur aqueuse, était essentiellement constituée par de la di- et de la triisobutylamine libres.

En liqueur isobutylique, la di- et la triisobutylamine se trouvaient aussi à l'état de liberté, et c'étaient encore les bases prédominantes.

Mais, comme elles sont solubles dans l'alcool, elles avaient d'abord échappé à mon observation. J'ajouterai même que, si j'avais évaporé la liqueur isobutylique dans une capsule, sans neutraliser d'abord par l'acide chlorhydrique, et sans intention de recueillir l'alcool, je ne me serais pas aperçu de l'existence des isobutylamines supérieures.

La conviction que le procédé d'Hofmann devait conduire à des sels d'amines était si bien assise que l'on ne manquait jamais de mentionner l'action de la potasse comme un traitement naturel et forcé pour obtenir les bases libres. Relativement aux isobutylamines, Reimer⁽¹⁾ s'exprime ainsi : « Les bases, après avoir été mises en liberté par l'action de la potasse..... »

Néanmoins j'attribuai l'état de liberté dans mes expériences, non à une influence secondaire et anormale, mais au déplacement naturel et inévitable de la di- et de la triisobutylamine par l'ammoniaque.

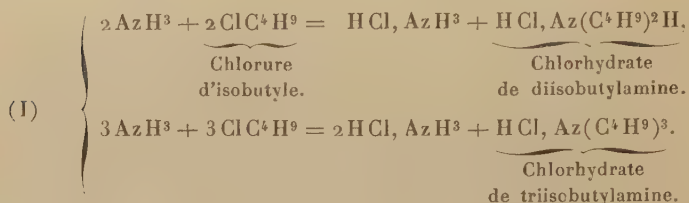
Les expériences directes que j'ai rapportées plus haut ne laissent aucun doute sur ce point. Si l'on veut une preuve de plus, on la trouvera en cherchant les modifications qu'il convient d'apporter aux équations d'Hofmann⁽²⁾.

(¹) *Deuts. chem. Gesellsch.*, 1870, p. 756.

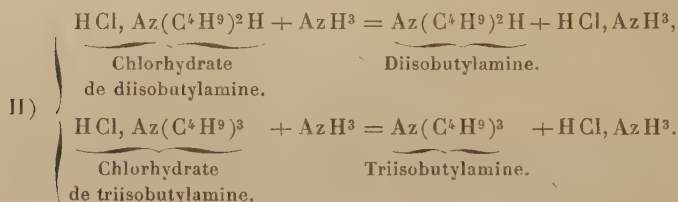
(²) Ou plutôt aux équations qui, dans la série isobutylique, correspondent à celles qu'Hofmann a établies dans la série éthylique.

L'exactitude des expériences d'Hofmann n'est pas en cause. Ce correctif devra être sous-entendu toutes les fois qu'il le sera nécessaire, dans le cours de ce Mémoire.

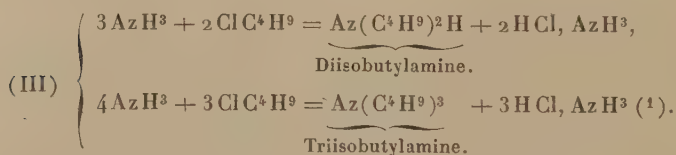
Celles de ces équations qui expriment la formation de la di- et de la triisobutylamine à l'état de sels sont :



Si l'on veut exprimer que l'ammoniaque a déplacé les deux amines, il faut ajouter les deux équations suivantes :



Les systèmes (I) et (II) peuvent être remplacés numériquement par le système (III)



(¹) On trouve dans un Mémoire d'Hofmann (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXX, p. 93) une équation qui semble de la même forme que les équations (III), mais il y adjoint une autre qui exclut toute communauté d'idées avec l'interprétation que je développe ici.

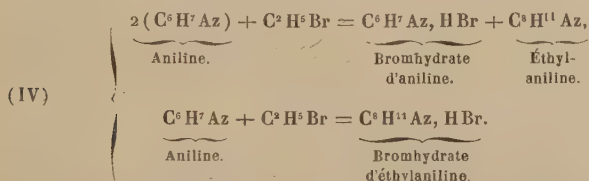
Il avait observé que l'action d'un excès de bromure d'éthyle sur l'aniline donne des bromhydrates d'aniline et d'éthylaniline, et de l'éthylaniline libre. Il supposa que les deux états de l'éthylaniline provenaient

En comparant les seconds membres des équations (III) et (I), on voit que la quantité de sel ammoniac est beaucoup plus grande lorsque les bases sont libres que lorsqu'elles sont combinées. Il est même facile de calculer exactement la quantité de sel ammoniac qui correspond aux poids de diisobutylamine et de triisobutylamine obtenus.

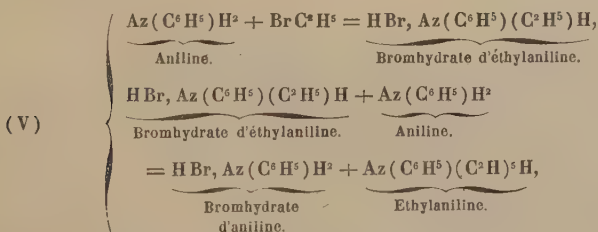
J'ai constaté que l'expérience s'accorde parfaitement avec le calcul.

Il me parut peu probable que des circonstances qui s'expliquaient si naturellement par les propriétés chimiques des corps, et si complètement par la vérification numérique des résultats, fussent particulières aux isobutyl-

de ce qu'une molécule de bromure d'éthyle réagissait tantôt sur *deux* et tantôt sur *une* molécule d'aniline, et il écrivit les deux équations



Je suppose, moi, que l'action *directe* du bromure d'éthyle sur l'éthylaniline est *unique*, et donne seulement du bromhydrate d'éthylaniline. Ce sel, une fois formé, est décomposé partiellement par l'aniline. De là *mes* deux équations



qui ont proprement un sens *chimique*, mais qui *numériquement* peuvent être remplacées par l'équation unique



amines. J'attribuais l'état final de liberté des amines à la supériorité d'énergie basique de l'ammoniaque. Si cette vue était juste, les amines des séries supérieures à la série butylique devaient aussi se présenter à l'état libre ; mais il n'était pas sûr qu'il en fût de même dans les séries inférieures.

Je ne doutai pas que les méthylamines et les éthylamines, si bien étudiées par Hofmann, ne fussent produites dans les conditions exprimées par ses équations. Mais l'état de liberté ne commençait-il qu'aux isobutylamines, et ne pouvait-on le trouver à partir des propylamines ?

Je dirigeai donc à la fois mes recherches dans les séries propylique et amylique. Je me servis des éthers chlorhydriques, dont l'action n'avait pas été étudiée, et j'employai l'ammoniaque en solution aqueuse, contrairement aux habitudes reçues. Je me trouvai ainsi dans les mêmes conditions que pour la préparation des isobutylamines, et j'obtins des résultats semblables. Il resta une couche surnageante, renfermant les bases secondaire et tertiaire, celle-ci dominant de beaucoup.

Je comparai l'action des éthers iodhydriques à celle des éthers chlorhydriques. Je reconnus que les iodures de propyle et d'amyle permettaient d'arriver aux ammoniums quaternaires, tandis que l'action de l'iodure d'isobutyle s'arrêtait à la base tertiaire. Il n'y avait pas de doute que le mode de formation des isobutylamines fût le même avec les deux genres d'éthers ; mais fallait-il conclure que la différence des résultats *définitifs* dans les deux séries voisines tînt à des mécanismes différents de transformations ?

Il n'est pas inutile ici d'entrer dans le détail des réactions dont les équations simultanées ⁽¹⁾ d'Hofmann ne font connaître que les résultats bruts.

(1) Équation (II), p. 2.

Au début de ses recherches, Hoffmann admettait, entre le bromure d'éthyle et l'ammoniaque, le cycle de réactions suivant :

Le brome s'empare d'un atome d'hydrogène de l'ammoniaque; cet atome d'hydrogène est remplacé par le radical éthyle; il en résulte de l'éthylamine, qui se combine à l'acide bromhydrique. Le résultat définitif est le bromhydrate d'éthylamine.

La formation de la diéthylamine à l'aide de l'ammoniaque peut être expliquée de la même façon. En effet, si 2^{mol} de bromure d'éthyle réagissent sur 1^{mol} d'ammoniaque, il y a 2^{at} d'hydrogène remplacés par le radical éthyle; la molécule de diéthylamine, ainsi formée, se combine à 1^{mol} d'acide bromhydrique, et la seconde molécule d'acide s'unit à 1^{mol} d'ammoniaque non transformée.

La triéthylamine peut résulter semblablement de l'action de 3^{mol} de bromure d'éthyle sur 1^{mol} d'ammoniaque. L'acide bromhydrique produit se distribue entre la nouvelle base et l'ammoniaque non transformée.

Il y a une observation qui semble juste dans cette série d'interprétations: c'est l'influence d'un excès d'éther sur la complication future des bases. On l'a souvent mise à profit.

J'ai voulu y recourir moi-même dans certaines circonstances; mais j'ai réussi par une condition inverse, c'est-à-dire à l'aide d'un excès d'ammoniaque ⁽¹⁾.

A cette objection de fait s'en joint une de raison.

Le cycle de réactions qui exprime la formation des sels d'éthylaminés ne peut conduire aux sels de tétréthylammonium.

En effet, c'est l'hydrogène de l'ammoniaque, et non celui de l'ammonium, qui se combine au brome, et qui est remplacé par le radical éthyle.

(1) Voir plus loin la préparation des caprylamines.

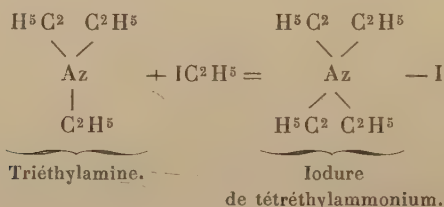
Il y a de l'ammoniaque AzH^3 dans la liqueur, mais il n'y a pas d'ammonium tout formé AzH^4 . En solution aqueuse, on peut, si l'on y tient, admettre l'existence de l'hydrate d'ammonium HO, AzH^4 ; mais, dans l'*alcool anhydre*, cette hypothèse ne peut être émise.

La conception d'un cycle est impuissante à expliquer le dernier terme, et le plus remarquable, de la découverte d'Hofmann (*).

La notion de l'atomicité vient tout éclairer.

En effet, Hofmann obtint pour la première fois l'iodure de tétréthylammonium par l'*union* de l'iodure d'éthyle à la triéthylamine.

Comme, à notre connaissance, l'azote peut manifester jusqu'à cinq atomicités, nous voyons que les deux atomicités supplémentaires sont satisfaites par l'iode et par l'éthyle.



De même, par ses deux atomicités disponibles, l'azote de la diéthylamine a fixé l'iodure d'éthyle, et il en est résulté l'iodure de triéthylammonium.

Le mode de formation est alors le *même* pour tous les

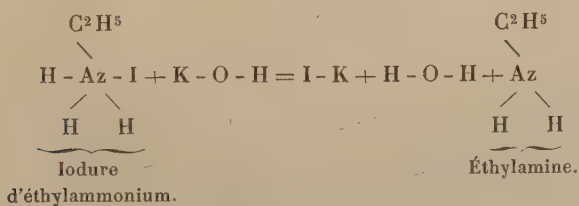
(*) L'hypothèse d'un cycle n'a jamais été proposée pour les sels d'ammoniums quaternaires et elle ne pouvait pas l'être. Mais, dans un système théorique, tout doit s'enchaîner ou ce n'est plus un système. Si l'on suppose un cycle pour l'ammonium primaire, on doit en supposer un *semblable* pour les ammoniums secondaire et tertiaire. Si l'on ne peut l'admettre pour l'ammonium quaternaire, il faut y renoncer pour les autres ammoniums. Si une hypothèse convient à tous les cas, on peut l'adopter jusqu'à ce que de nouvelles expériences en inspirent une meilleure.

ammoniums, l'iodure de chacun d'eux résultant de l'*union* de l'éther iodhydrique à l'ammoniaque de degré inférieur.

Et cet énoncé exprime la réaction non à sa fin, mais dès son origine.

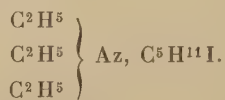
On peut même concevoir, dans cet ordre d'idées une *affinité* propre de l'ammoniaque et des amines pour les éthers. C'est cette affinité qui fait que l'ammoniaque *s'unit* à l'iodure d'éthyle et que les éthylamines *s'unissent* ensuite au même éther.

L'affinité de l'ammoniaque pour l'iodure ou le bromure d'éthyle me paraît admissible au même titre que son affinité pour l'acide iodhydrique ou l'acide bromhydrique. Il y a *addition* dans les deux cas. L'éther iodhydrique se comporte comme de l'acide iodhydrique éthylé. Le sel une fois formé, les rapports d'affinités paraissent changés, mais pourquoi non? Ainsi, par l'action de la potasse, le radical éthyle ne se trouve pas éliminé en même temps que l'iode; c'est que, une fois séparé de l'iode et fixé à l'azote, il éprouve plus de résistance que l'hydrogène à se porter sur l'oxhydryle de la potasse

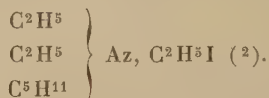


Ce n'est pas la première fois que la disposition et les aptitudes des atomes se trouvent modifiées à la fin d'une combinaison. Hofmann lui-même n'a-t-il pas admis que l'iodure d'amylotriéthylammonium, une fois formé, avait une constitution différente de celle qu'indiquait son origine. Il l'avait obtenu en ajoutant de l'iodure d'amyle

à la triéthylamine, et il exprima ce fait par la formule ⁽¹⁾



Il transforma l'iodure en « oxyde » et constata que, par l'action de la chaleur, il y avait dégagement d'éthylène et non d'amylène. Il en conclut que le radical amyle avait pris la place d'un radical éthyle, et que c'était l'iodure d'éthyle qui occupait, à la fin, *la position supplémentaire*. C'est ce qu'il exprima par la formule



Il me paraît donc légitime, après avoir supposé entre l'ammoniaque et le bromure d'éthyle une affinité directe qui déterminait la combinaison, d'admettre, une fois la combinaison effectuée, une autre affinité entre l'acide bromhydrique et l'éthylamine.

L'hypothèse de ces deux affinités une fois reçue, imaginons qu'il y ait de l'ammoniaque et des amines libres en présence avec un éther : n'y aura-t-il pas rivalité entre

⁽¹⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. XXXIII, p. 165. Je fais C = 12.

⁽²⁾ En cet endroit, Hofmann paraît oublier le cycle qu'il avait d'abord admis dans la formation du bromhydrate d'éthylamine. Sa manière de voir change suivant qu'il considère le détail de la réaction ou son résultat brut. Voici la pensée qu'il exprime ici : « Lorsque le bromure d'éthylammonium est formé par la *combinaison de l'ammoniaque avec le bromure d'éthyle*, il arrive que l'hydrogène basique de l'ammoniaque acquiert ce que j'ai déjà appelé la *position supplémentaire*. C'est cette transposition réelle que nous avons l'habitude de représenter par l'équation



On le voit, ces lignes expriment exactement la théorie que je développe, mais le point de départ et le but sont différents.

l'ammoniaque et les amines pour s'unir à l'éther? et, dès qu'il y aura des sels formés, n'y aura-t-il pas lutte, pour la possession de l'acide, entre les amines déjà combinées et les bases encore libres? Les bases les moins énergiques seront déplacées, et, si leur affinité pour l'éther qui peut rester encore est trop faible, elles demeureront à l'état de liberté. Si, au contraire, cette affinité est assez puissante, on les trouvera combinées à l'éther.

Les équations simultanées d'Hofmann ⁽¹⁾ sont *incompatibles* avec l'état final de liberté; mais l'hypothèse du mécanisme qui explique l'état définitif de liberté *se concilie* avec l'état final de combinaison.

En effet, pour concevoir qu'une amine donnée soit déplacée par l'ammoniaque, d'une combinaison supposée, il suffit de constater, par expérience directe, que le déplacement a lieu effectivement. Et, pour reconnaître que les déplacements s'effectuent dans la préparation même des amines, et permettent d'arriver de proche en proche à l'ammonium quaternaire, il faut faire ce que Williamson a fait pour établir la théorie exacte de l'éthérification : il faut saisir les transformations intermédiaires au passage.

J'ai mis ces transformations en évidence dans plusieurs cas, en particulier dans celui des éthylamines.

Après avoir chauffé le chlorure d'éthyle avec de l'ammoniaque aqueuse à 80° pendant vingt heures, il reste une couche persistante de chlorure d'éthyle qui renferme une quantité notable de triéthylamine libre, et la couche aqueuse contient une grande quantité de chlorhydrate de diéthylamine. Si l'on prolonge l'opération en portant la température à 150°, la triéthylamine et le chlorhydrate de diéthylamine ont presque entièrement disparu, et à leur place on trouve du chlorure de tétréthylammonium en abondance.

(1) Équation (II), p. 2.

Il y a donc eu des transformations successives, et la condition qui les a rendues possibles, c'est que les amines, une fois formées à l'état de sels, ont été ensuite mises en liberté.

Les premières équations ⁽¹⁾ d'Hofmann contiennent une vue très juste : c'est que l'action de l'ammoniaque sur un éther conduit à la première amine, et que chaque anine conduit à la suivante de la même manière.

Seulement, elles ne représentent que des *opérations séparées*, car chaque amine est supposée demeurer à l'état de combinaison. Si, au contraire, les amines peuvent devenir libres dans l'enceinte même où elles sont produites, les *réactions séparées* d'Hofmann s'exécuteront successivement dans une même opération. Telle est la nouvelle vue que j'emploierai constamment dans le cours de cette étude.

La notion des affinités relatives de l'ammoniaque et des amines pour les éthers rend compte des différents résultats qu'on obtient.

La triéthylamine a plus d'affinité pour le chlorure d'éthyle que la tripropylamine n'en a pour le chlorure de propyle; aussi, dans la préparation des éthylamines, arrive-t-on à la base quaternaire, tandis que, dans celle des propylamines, on s'arrête à la tertiaire.

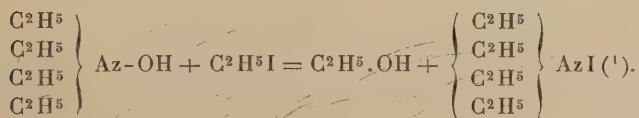
La tripropylamine se combine à froid déjà avec l'iodure de propyle, et elle refuse de s'unir à une température assez élevée avec le chlorure de propyle : il n'est donc pas étonnant que l'action du premier éther sur l'ammoniaque aqueuse aboutisse au tétrapropylammonium, et que celle du second n'aille pas au delà de la tripropylamine. Mais ici une question se soulève : n'y a-t-il pas une simple nuance d'aptitudes entre le chlorure et l'iodure propyliques,

(1) Équation (I), p. 2.

et ne peut-on espérer d'arriver au tétrapropylammonium à l'aide du premier éther?

D'une manière plus générale, *lorsqu'une amine et un éther se trouvent en présence sans se combiner, peut-on déterminer la combinaison en modifiant les conditions de température ou de proportion? ou bien y a-t-il une limite qu'on ne peut dépasser?*

Hofmann, après avoir obtenu l'iodure de tétréthylammonium, a reconnu, par l'expérience, que l'éthylation ne pouvait être poussée plus loin. Il fit bouillir une solution « d'oxyde » de tétréthylammonium avec de l'iodure d'éthyle, et il constata qu'il se formait de l'iodure de tétréthylammonium et de l'alcool, suivant l'équation



Il en résulte, dit Hofmann, que « l'éthylation ne peut être amenée *ad infinitum* ».

« L'éthylation » s'arrête, parce qu'une nouvelle réaction s'accomplit : l'éther est saponifié par la base. J'ai trouvé que, dans les autres séries, il y a aussi, à la progression des amines, une limite, qui est déterminée par de nouvelles réactions. Quand on veut dépasser cette limite, l'amine se reproduit à l'état de sel, ou même elle rétrograde. Hofmann avait déjà constaté quelques cas de reproduction, mais sans les expliquer ⁽²⁾.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXIII, p. 131. Je traduis en notation atomique.

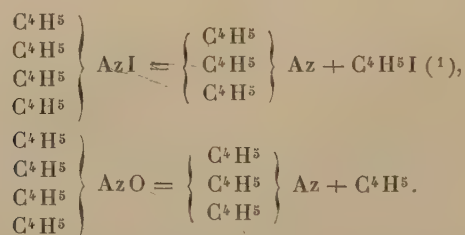
(2) En traitant la diéthylaniline par le bromure d'éthyle, il observa, même « avec des substances parfaitement sèches » à 100°, la formation d'une petite quantité « d'hydrobromate de la base ». « La formation de l'hydrobromate semble nécessiter quelques recherches pour pouvoir s'ex-

Reimer a vu nettement que la triisobutylamine et le bromure d'isobutyle donnent du bromhydrate de triisobutylamine et de l'isobutylène; mais ni l'un ni l'autre n'avaient observé dans ces circonstances de phénomènes de rétrogradation. La rétrogradation des amines a été étudiée dans des conditions différentes de celles où je me suis placé. Hofmann a examiné les produits formés dans la distillation des hydrates d'ammoniums quaternaires et des sels haloïdes d'ammoniums des quatre ordres.

L'hydrate de tétréthylammonium se décompose en « triéthylamine, en eau et en éthylène ». L'iodure de tétréthylammonium se décompose en triéthylamine et iodure d'éthyle.

Hofmann fait ressortir la différence des deux modes de décomposition.

« Si, dit-il, la décomposition par la chaleur de l'oxyde de tétréthylammonium était parfaitement semblable à celle de l'iodure, on s'attendrait à voir la première se séparer en triéthylamine et en oxyde d'éthyle. »



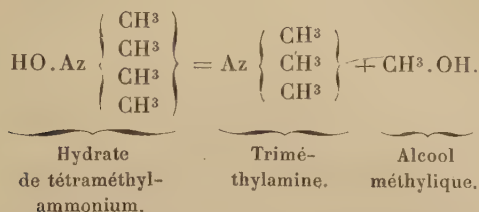
En considérant l'hydrate et non « l'oxyde » de l'ammo-

pliquer convenablement ». (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXX, p. 100.)

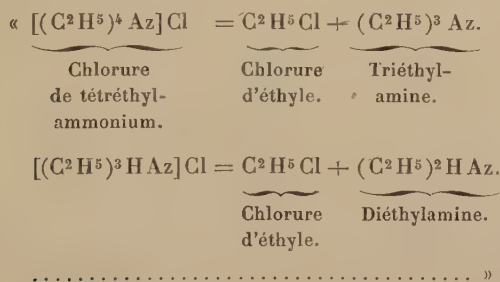
En se servant d'iodure d'éthyle, il a obtenu de l'iodure de phényltriéthylammonium et un peu d'iodhydrate de diéthylaniline (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXIII, p. 142).

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXIII, p. 123 et 124. Je transcris, en conservant la notation, pour que la comparaison soit plus facile.

nium quaternaire, nous dirons que, pour l'analogie, il faudrait que la décomposition s'effectuât en amine tertiaire et alcool. C'est, en effet, ce qui arrive, *par exception*, dans la série méthylque



Quelques années plus tard, Hofmann annonça que, par la distillation, « les sels des ammoniums tertiaires, secondaires et même primaires, éprouvent sous l'influence de la chaleur un dédoublement analogue » à celui des sels d'ammoniums quaternaires ⁽¹⁾.



Mais les « réactions descendantes » sont loin d'être « aussi nettes que l'indiquent les formules ».

« Ainsi il peut arriver qu'une portion du sel se sublime sans décomposition, ou que les produits de la réaction, séparés un instant, se reconstituent dans le récipient, ou enfin, si la température est trop élevée, qu'une portion du

(¹) *Proceedings of the Royal Society*, t. X, p. 594, 1^{er} juin 1860; *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LXI, p. 370.

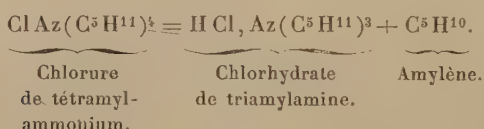
chlorure d'éthyle se décompose en éthylène et en acide chlorhydrique. »

J'ai eu occasion de distiller de l'iodure de tétramylammonium et j'ai parfaitement reconnu, dans le produit distillé, de la triamylamine. J'ai distillé aussi incidemment du chlorhydrate de tribenzylamine, et il a passé une benzylamine liquide, que j'ai transformée en chlorhydrate et que j'ai séparée ainsi du chlorure de benzyle qui l'accompagnait.

Les résultats obtenus en vases clos sont très différents.

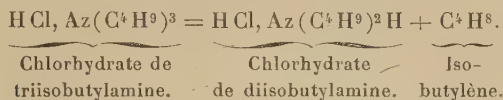
En chauffant en tube scellé, vers 180°, du chlorure d'amylo et de la triamylamine en *proportion équimoléculaire*, j'ai transformé entièrement les deux corps en chlorhydrate de triamylamine et amyloène.

Si j'avais chauffé directement du chlorure de tétramylammonium, et qu'il se fût dédoublé d'abord en triamylamine et chlorure d'amylo, les produits définitifs eussent été les mêmes. L'équation qui exprime la rétrogradation du chlorure de tétramylammonium en *vase clos* est donc



En chauffant en tube scellé du chlorure d'isobutyle et de la diisobutylamine à partir de 80°, j'ai reconnu qu'il se formait du chlorhydrate de diisobutylamine. A 180°, la transformation en chlorhydrate de diisobutylamine et isobutylène était complète. Je ne doutai pas que le chlorure de tétraisobutylammonium, s'il existait, pût être dédoublé en chlorhydrate de triisobutylamine et isobutylène ; mais il fallait que le chlorhydrate de triisobutylamine se fût décomposé, à son tour, en chlorhydrate de diisobutylamine et isobutylène.

J'ai constaté, par une expérience directe, que cette décomposition avait lieu effectivement



Il y a ici analogie avec la rétrogradation des hydrates d'ammoniums quaternaires. Des deux parts, il se produit le même carbure C^nH^{2n} , et la base rétrogradée se trouve au même état que la base rétrogradante, à l'état de sel, quand on part d'un sel; à l'état d'hydrate, si l'on veut, quand on part d'un hydrate.

On peut supposer que la décomposition d'un sel d'ammonium s'effectue, au premier moment, en amine et éther. Si l'on tient compte de la dissociation des éthers en hydracides et carbures C^nH^{2n} , à des températures même assez faibles, on peut concevoir que l'hydracide vienne constamment saturer l'amine. Les réactions s'effectuant en vase clos, les produits iront en s'accumulant, et l'on ne trouvera à la fin que le sel d'amine et le carbure.

Ce raisonnement a sa contre-partie.

Les températures auxquelles se produisent les phénomènes de rétrogradation entre amines et éthers diffèrent peu de celles où les mêmes amines se forment; elles leur sont quelquefois supérieures, quelquefois inférieures.

Si l'on admet qu'il y ait dissociation préalable de l'éther dans un cas, il faut aussi l'admettre dans l'autre. Mais alors l'hydracide se fixera sur l'ammoniaque, et, pour qu'il y ait formation d'une amine, il faudra que le carbure se fixe à son tour sur le sel ammoniac. C'est là, en effet, la théorie que M. Berthelot a proposée, mais dans des conditions très différentes (¹).

(¹) Formation des éthylamines par le sel ammoniac et l'alcool à haute température (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXVIII, p. 53).

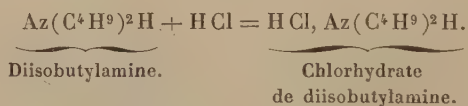
Je ne crois donc pas, soit dans la rétrogradation, soit dans la progression, qu'une température peu élevée exerce sur l'éther seul une action modificatrice qui décide des transformations futures.

J'ai souvent remarqué que la rétrogradation s'accomplit plus facilement et plus rapidement que la progression.

Si l'affinité de l'amine pour l'éther est prononcée, il y a simplement union ; si la combinaison ne peut s'effectuer et qu'on élève la température, il y a union avec élimination d'un carbure, et l'amine se reproduit à l'état de sel ; si l'énergie développée ainsi est trop faible, l'amine rétrograde, et la proportion de carbure éliminé double.

A chaque température s'effectue la transformation qui correspond au maximum d'énergie.

Quand on s'en tient au résultat brut, on voit que, dans le cas où il y a rétrogradation, la moitié du carbure se trouvait primitivement dans l'amine. Se peut-il qu'il vienne directement de l'amine ? L'amine et l'éther perdraient-ils chacun une molécule de carbure pour que l'union des deux résidus s'effectue ?



Ce mode de réaction peut être admis ou rejeté suivant l'idée qu'on se fait de la constitution des amines. Et c'est ici le lieu d'exposer rapidement l'histoire des doctrines relatives à ce sujet.

Dès la découverte des alcaloïdes végétaux, on remarqua leur frappante analogie avec l'ammoniaque. Berzélius les considéra comme des radicaux organiques *conjugués* à de l'ammoniaque (XAzH^3), de telle façon que le caractère distinctif de l'ammoniaque n'ait subi que de légères modifications.

D'après Liebig, l'ammoniaque n'existerait pas toute

formée, et les alcaloïdes résulteraient de l'union du résidu amidogène avec un autre radical ($\text{AzH}^2.\text{Y}$).

Wurtz, en découvrant les ammoniacques composées, fit voir qu'elles représentaient de l'ammoniaque dans laquelle un radical alcoolique $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}$ remplaçait un atome d'hydrogène.

Sous cette forme, la théorie des amines permettait de prévoir le remplacement des deux autres atomes d'hydrogène, et c'est ce que réalisa Hofmann. Quelque temps après, il obtint les bases « non volatiles » et le type « ammonium » se trouva confirmé.

Hofmann interpréta ces résultats dans ce qu'on peut appeler, avec M. Berthelot, *la théorie de l'éthyle*. Il admit seulement que l'hypothèse de Berzélius pouvait s'appliquer à des alcaloïdes naturels mal connus.

Wurtz analysa longuement la théorie des ammoniacques conjuguées, et la prit en sérieuse considération, quoique l'interprétation qu'il avait développée lui-même expliquât parfaitement tous les faits observés et obtint la préférence.

Le débat fut rouvert par M. Berthelot.

M. Berthelot ⁽¹⁾ avait remarqué qu'en chauffant de l'alcool avec du chlorure de calcium il se formait de l'oxyde d'éthyle, et, à une température plus élevée, de l'éthylène. Il se proposa de préparer les « alcalis éthyliques » en fixant l'éthylène « naissant » sur un sel ammoniacal. A cet effet, il chauffa du chlorhydrate ou de l'iodhydrate d'ammoniaque avec de l'alcool à des températures croissantes ⁽²⁾. « Huit jours de contact à 100°, dit-il, entre l'alcool et l'iodhydrate d'ammoniaque ne fournissent aucun résultat; à 250° l'action n'est pas plus prononcée; à 300° l'action éthérifiante commence à se

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXVIII, p. 63.

(2) *Ibid.*, p. 66 et 67.

développer ⁽¹⁾, mais la production des alcalis est nulle avec le chlorhydrate d'ammoniaque.... Ce ne fut que vers 360° que la production des alcalis commença à s'accomplir; à 400° cette production s'effectue avec facilité: une heure de contact suffit pour obtenir leurs chlorhydrates en quantité notable. » M. Berthelot fit remarquer que les phénomènes d'un certain ordre peuvent avoir une même « physionomie », et ceux d'un autre ordre, une « physionomie » différente. Ses propres expériences lui paraissaient d'accord avec la théorie de l'éthylène: cela ne diminuait pas le crédit que la théorie de l'éthyle devait aux travaux d'Hofmann et de Wurtz.

D'ailleurs, comme l'a dit Wurtz, la constitution que nous prêtons aux amines dépend de celle que nous attribuons aux alcools et aux éthers.

Certaines réactions mettent en évidence, dans les éthers, l'éthyle et ses homologues; d'autres, l'éthylène et ses homologues. De même, la formation des amines nous paraît s'accorder avec la théorie de l'éthyle, et leur rétrogradation en vase clos, avec celle de l'éthylène.

Mais quelle que soit la vue théorique adoptée, il n'en faut pas moins tenir compte du fait de la production du carbure. Ce fait est un indice qui marque la limite de la progression de l'amine.

Dans la série isobutylique, les éthers chlorhydrique et iodhydrique ne conduisent pas au delà de la base tertiaire. N'y aura-t-il pas d'autres séries où l'on arrivera seulement aux amines secondaires et peut-être aux amines primaires? Et alors ne peut-il se faire que, au lieu d'apparaître à la fin,

(1) D'après les expériences de Reynoso, la production de l'oxyde d'éthyle résulte de l'action de l'alcool sur une petite quantité de chlorure d'éthyle, qui se régénère indéfiniment. Ce chlorure d'éthyle pourrait réagir sur l'ammoniaque, mais M. Berthelot a constaté que ce n'est pas à ce moment que se forment les alcalis éthyliques, mais seulement lorsque la température atteint la valeur qui correspond à la production de l'éthylène.

le carbure diatomique se développe pendant tout le cours de la préparation? Cette hypothèse se réalisera d'une manière très apparente, avec les caprylamines dans la série grasse, et les styrolylamines dans la série aromatique.

Les vues générales qui viennent d'être consignées simplifieront l'exposé des expériences particulières, et permettront de les classer non d'après leur ordre chronologique, mais d'après les règles de l'homologie et de la division employée en Chimie organique.

I. Dans la première Partie, j'exposerai mes expériences sur la préparation des amines et les modifications ou les précautions que j'ai cru devoir apporter dans la préparation des éthers qui me servaient de matière première. Je les ai fait agir sur l'ammoniaque ou sur les amines pures, généralement en proportion équimoléculaire, pour me trouver dans les conditions exprimées par les équations d'Hofmann. Je me suis presque toujours servi, et pour plusieurs motifs, d'ammoniaque en solution aqueuse très concentrée ($1^{\text{cc}} = 0^{\text{g}}, 78$ d'acide sulfurique).

II. Dans la deuxième Partie, je rendrai particulièrement compte des procédés de séparation que j'ai employés pour les isobutylamines, et j'ajouterai mes observations sur la séparation des amines en général.

III. Dans la troisième Partie, je ferai l'exposé de l'action des éthers sur les amines pures, action dont le résultat est tantôt une progression, tantôt une reproduction ou même une rétrogradation. S'il y a progression, je ferai voir que la nouvelle base, quand ce n'est pas un ammonium quaternaire, se trouve à l'état libre, tandis que la base primitive est à l'état de sel. S'il n'y a pas progression, je mettrai en évidence, quand ce sera possible, la formation corrélatrice d'un carbure diatomique.

PREMIÈRE PARTIE.

PRÉPARATION DES AMINES.

ÉTHYLAMINES.

HISTORIQUE.

La monoéthylamine a été découverte par Wurtz, en distillant avec de la potasse un mélange de cyanate et de cyanurate d'éthyle. Il l'a également obtenue, à cette époque, en traitant l'éthylurée par la potasse ⁽¹⁾.

Hofmann a obtenu les trois éthylamines, par une suite d'opérations séparées, avec le bromure d'éthyle et l'ammoniaque ⁽²⁾. Il a reconnu que l'éther iodhydrique donnait naissance, dans une même opération, aux sels des quatre éthylammoniums ⁽³⁾.

Juncadella ⁽⁴⁾ a obtenu principalement la monoéthylamine avec l'azotate d'éthyle et l'ammoniaque en solution alcoolique.

Carey-Lea ⁽⁵⁾ a préparé les éthylamines primaire et secondaire, dans une même opération, avec l'azotate d'éthyle et l'ammoniaque aqueuse. Il a préparé la triéthylamine, dans une seconde opération, à l'aide des produits de la première.

Hofmann ⁽⁶⁾ a obtenu les trois éthylamines en parties

(1) *Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 222 et 323; *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXX, p. 467.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXX, p. 109.

(3) *Proceedings of the royal Society*, t. XI, p. 66; *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LXII, p. 246.

(4) *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 342.

(5) *Chem. News*, août 1862. *Répertoire de Chimie pure*, p. 446; 1862.

(6) *Deuts. Chem. Gesellsch.*, t. III, p. 109; 1870.

à peu près égales, en traitant par l'ammoniaque les produits volatils obtenus dans la préparation du choral, et qui sont constitués surtout par du chlorure d'éthyle.

MM. Du villier et Buisiné ont obtenu principalement la mono- et la diéthylamine en chauffant à 100°, en vase clos, le chlorure d'éthyle avec l'ammoniaque alcoolique.

Ils opéraient en proportion équimoléculaire (1).

Mes expériences, dans d'autres séries, m'avaient appris que l'action des éthers chlorhydriques sur l'ammoniaque aqueuse conduisait à des amines libres. J'ai voulu voir si l'état de liberté pouvait se présenter aussi dans la préparation des éthylamines. J'attribuais la production des amines libres à la propriété qu'a l'ammoniaque de les déplacer de leurs sels. Cette propriété est très sensible chez la tripropylamine; la di- et la tri-isobutylamine; la di- et la triamylamine, etc. Dès qu'une goutte d'ammoniaque tombe dans une solution aqueuse de leurs sels, elle produit une émulsion, et bientôt la base libre, insoluble, apparaît en couche surnageante. La potasse n'exerce pas une action plus rapide, et il m'a paru que le pouvoir de déplacement de l'ammoniaque, comme celui de la potasse, tient surtout à une supériorité d'énergie basique à l'égard des bases déplacées. Cette supériorité relative, qui varie avec l'amine, dépend aussi de l'acide avec lequel l'amine est combinée. En général, l'affinité d'une amine décroît de l'acide iodhydrique à l'acide bromhydrique et à l'acide chlorhydrique, et elle change d'un acide minéral à un acide organique. J'ai constaté que l'ammoniaque déplace l'éthylamine de son oxalate avec la plus grande facilité, dans une liqueur aqueuse ou alcoolique. Il est vrai que l'oxalate d'ammoniaque est presque insoluble dans l'alcool, mais il est plus soluble dans l'eau que

(1) *Mémoire sur la séparation des ammoniaques composées* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXII, p. 289; 1881).

l'oxalate d'éthylamine ; le partage me paraît donc dû à un jeu d'affinités plutôt qu'à une différence de solubilités. Le bromhydrate d'éthylamine, en *solution alcoolique*, ne m'a point donné de précipité par addition d'ammoniaque.

Avec le chlorhydrate d'éthylamine, j'ai obtenu, après un certain temps, un précipité de sel ammoniac.

Avec le chlorhydrate de diéthylamine, il s'est formé un précipité abondant, dès l'abord.

C'est ce qui importe pour la production de la base tertiaire. En effet, quand bien même la base primaire aurait plus d'affinité pour l'acide, l'excès d'ammoniaque détermine le partage ⁽¹⁾. Au début de l'action du chlorure d'éthyle sur l'ammoniaque, il se forme du chlorhydrate d'éthylamine qui se trouve en présence d'un grand excès d'ammoniaque.

Une partie de l'éthylamine devient libre et, en se *combinant* avec le chlorure d'éthyle, donne du chlorhydrate de diéthylamine.

La diéthylamine est déplacée à son tour par l'ammoniaque, et avec beaucoup plus de facilité.

(Dans l'expérience que j'ai rapportée plus haut, j'avais employé le chlorhydrate de diéthylamine en proportion équivalente.)

La diéthylamine devenue libre donnera de la triéthylamine, qui sera libre à son tour et qui restera telle, si le chlorure d'éthyle est épuisé, ou si l'action s'arrête dans les conditions de l'expérience.

Préparation du chlorure d'éthyle. — Il m'était facile de préparer le chlorure d'éthyle pur par les procédés ordinaires.

Mais j'ai trouvé intéressant, au point de vue théorique,

(¹) Depuis longtemps Wurtz avait annoncé (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXX, p. 472) que l'éthylamine déplace l'ammoniaque, mais réciproquement l'ammoniaque déplace l'éthylamine.

d'examiner si les modifications que j'avais apportées dans d'autres séries n'avaient pas ici leur raison d'être. C'est ce qui arrive effectivement ⁽¹⁾.

Préparation des éthyldamines par le chlorure d'éthyle et l'ammoniaque aqueuse en proportion équimoléculaire.

— J'ai opéré d'abord dans un grand matras. J'ai chauffé avec précaution pendant douze heures, à 50°-60°. Il restait une couche surnageante analogue à celle que j'avais observée, pour la première fois, dans la préparation des isobutylamines, mais plus petite.

En outre, quoique la solution aqueuse ait été au maximum de concentration, je ne vis point de cristaux de sel ammoniac.

Je chauffai à 80°-90°. Le volume de la couche surnageante resta le même. Un équilibre paraissait s'être établi.

Je séparai la couche surnageante. Son volume était le $\frac{4}{3}$ du volume primitif de l'éther. Elle était très alcaline au tournesol, sans néanmoins contenir une grande proportion de base. Je la neutralisai par l'acide chlorhydrique et évaporai. Le résidu se composait d'aiguilles de chlorhydrate de triéthylamine, avec des grains cristallins de sel ammoniac. Je lavai à l'alcool, et transformai la portion soluble en chloroplatinates. Je repris par l'eau. Le chloroplatinate d'ammoniaque fut séparé; celui de triéthylamine, $\text{PtCl}_4, 2\text{HClAz}(\text{C}^2\text{H}_5)^3$, se déposa par concentration.

A l'analyse, 0^{gr},661 ont fourni :

Platine..... 0^{gr},213

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience..	Théorie.
Pt.....	32,22	32,19

L'eau de lavage étherée a donné quelques beaux rhom-

(1) Voir, pour les détails, la préparation du chlorure d'isobutyle, p. 41.

bes, forme qui, d'après Hofmann, appartient au chloroplatinate de triéthylamine.

Dans l'ensemble des produits de l'opération, la triéthylamine n'était qu'en proportion assez petite; la monoéthylamine et la diéthylamine dominaient, et elles se trouvaient à l'état de sels.

Je recommençai l'expérience dans de simples tubes, pour réduire l'espace froid occupé par les vapeurs du chlorure d'éthyle. En repassant par les mêmes températures, j'observai les mêmes apparences. Mais, en allant à 140° , j'ai vu la couche surnageante diminuer progressivement. Cette température ayant été maintenue pendant vingt-quatre heures, la couche aqueuse s'est remplie à froid de cristaux de sel ammoniac.

J'ai chauffé jusqu'à 150° . Le dépôt de sel ammoniac persistait en partie à chaud. La couche surnageante a disparu, puis réapparu à froid. Le chlorure d'éthyle qui restait se réduisait entièrement en vapeur à chaud.

Il était accompagné d'un peu de triéthylamine. Il restait aussi une toute petite quantité d'ammoniaque.

La liqueur a été concentrée et le résidu repris par l'alcool, pour séparer le sel ammoniac. La partie soluble, additionnée de potasse, a donné à la distillation presque uniquement de la monoéthylamine, qui a été transformée en oxamide. La liqueur alcaline qui restait a été neutralisée et concentrée; le résidu, repris par l'alcool, a abandonné une quantité considérable de chlorure de tétréthylammonium. Ce sel a été transformé en beaux octaèdres de chloroplatinate $\text{PtCl}_4, 2\text{ClAz}(\text{C}^2\text{H}^5)^4$.

A l'analyse, $0^{\text{gr}}, 574$ ont donné

Platine..... $0^{\text{gr}}, 169$

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Pt.....	29,44	29,51

En somme, les chlorures de tétra- et de monoéthylammonium dominant de beaucoup ; ceux des bases secondaire et tertiaire font presque entièrement défaut. Ces résultats, sans être complètement élucidés par les équations simultanées d'Hofmann, sont du moins numériquement d'accord avec elles.

La petite quantité de triéthylamine libre, qui reste à la fin, peut être mise sur le compte d'une influence secondaire. Néanmoins, je ne pense pas que le chlorure d'éthyle agisse sur des nombres différents de molécules d'ammoniaque, pour donner, d'une seule fois, tous les produits. Je pense qu'il y a progression graduelle.

En effet, si la triéthylamine, qu'on peut isoler en interrompant l'opération à 80°, a disparu à 150°, et qu'on trouve à sa place du chlorure de tétréthylammonium, c'est que ce dernier corps résulte de la transformation de la triéthylamine. On a vu de plus qu'au moment de l'interruption j'avais trouvé une grande quantité de chlorhydrate de diéthylamine, et qu'à la fin ce sel a presque complètement disparu. Il a donc été transformé, lui aussi. D'après mes expériences directes sur le déplacement de la diéthylamine, je suis fondé à croire que, dans l'opération même, cette base a été déplacée et s'est ensuite transformée en triéthylamine.

Quant à la monoéthylamine, j'ai montré qu'elle retient bien plus énergiquement l'acide chlorhydrique que ne le fait la diéthylamine. Elle diminue constamment par sa transformation en base secondaire, mais elle augmente constamment aussi par la transformation de l'ammoniaque en base primaire. C'est ainsi que, au moment où l'ammoniaque et l'éther sont épuisés, on ne trouve plus que les termes extrêmes des actions multiples qui se sont succédé.

C'est la première fois que le chlorure de tétréthylammonium a été produit en abondance par l'action du chlorure d'éthyle sur l'ammoniaque.

Grove (¹), le premier, a signalé ce chlorure, mais il ne l'a obtenu qu'en petite quantité.

MM. Duvillier et Buisine, en se servant d'ammoniaque *en solution alcoolique*, ont également trouvé, en opérant à 100°, du chlorure de tétréthylammonium, en très petite quantité.

Le produit qu'ils obtenaient se composait surtout de chlorhydrates de mono- et de diéthylamine, en parties à peu près égales.

C'est aussi la composition du produit qui est formé dans mon expérience, lorsque l'action est interrompue à 80°. La production abondante de chlorure de tétréthylammonium ne tient donc pas à une influence spécifique et mystérieuse de l'eau. Le rôle de l'eau est purement mécanique. Ce caractère est très apparent lorsque les amines y sont insolubles; mais il doit se conserver encore ici.

La triéthylamine est dissoute de préférence dans le chlorure d'éthyle; l'ammoniaque est retenue par l'eau. L'intimité du contact compense, et au delà, l'infériorité d'énergie basique. En solution alcoolique, au contraire, aucune base ne se trouve *physiquement* favorisée, et il est difficile de régler, dans telle ou telle direction, le jeu des énergies chimiques.

PROPYLAMINES.

HISTORIQUE.

La propylamine a été obtenue d'abord par Mendius (²), qui hydrogéné le propionitrile, et par M. Silva, qui employa l'action de la potasse sur le cyanate et le cyanurate de propyle (³).

(¹) *Chemical Society, Quarterly journal*, t. XIII, p. 331; 1861.

(²) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CXXI, p. 129.

(³) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 473.

Hofmann la prépara, en faisant agir la potasse sur un mélange de brome et d'amide butyrique.

Dans un travail récent, M. Vincent ⁽¹⁾ a chauffé « en matras scellé un mélange de 1 partie d'iodure de propyle et de 1^p,5 d'alcool saturé de gaz ammoniac ». Après avoir décomposé le « produit salin » par la potasse, il a obtenu un mélange « des trois propylamines contenant peu de tripropylaminé ». Il a isolé la base primaire à l'état d'oxamide; la secondaire, à l'état de nitrosodipropylamine $\text{Az}(\text{C}^3\text{H}^7)^2(\text{AzO})$; la tertiaire, à l'état de sulfate. Enfin il a déterminé « les constantes physiques » des trois propylamines.

J'ai préparé les propylamines, en même temps que les amylamines, à l'aide des éthers chlorhydriques, pour reconnaître s'il se produirait en abondance des bases libres, comme je l'avais constaté dans la série isobutylique.

Préparation du chlorure de propyle ⁽²⁾. — Pour avoir cet éther pur, il suffit de laver à l'eau, qui dissout l'alcool propylique.

Préparation des propylamines par le chlorure de propyle et l'ammoniaque aqueuse en proportion équimoléculaire. — La réaction s'effectue, au commencement du moins, avec beaucoup plus de facilité que dans la série isobutylique. J'ai chauffé avec précaution, de 100° à 140°, pendant six heures. Par refroidissement, la couche aqueuse se remplit de cristaux de sel ammoniac, qui finissent par se tasser. Je continue l'opération, à 150°, pendant douze heures. On distingue nettement, à chaud, deux couches; mais, dès qu'on laisse refroidir, la surface de séparation est masquée par le sel ammoniac, qui déborde dans la couche supérieure. Cependant le titrage montre qu'il reste encore une quantité notable d'ammoniaque. J'élève la tempéra-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIII, p. 208.

(2) Voir la préparation du chlorure d'isobutyle, p. 41.

ture à 160°. La couche aqueuse donne, au titrage,

$$1^{\text{re}} = 0^{\text{gr}}, 015 \text{ d'acide sulfurique.}$$

La couche surnageante est réduite à la moitié du volume primitif du chlorure de propyle.

Cette couche est lavée à l'eau, sans diminuer sensiblement de volume. Elle est séchée, puis distillée. Un peu moins de la moitié passe avant 120° : c'est surtout du chlorure de propyle. La température s'élève brusquement à 150°, et arrive bientôt à 157°, qui est le point d'ébullition de la tripropylamine, déterminé par M. Vincent ⁽¹⁾.

Cette dernière portion fournit un chlorhydrate très soluble, en belles aiguilles; et un chloroplatinate, peu soluble, $\text{PtCl}_4, 2\text{HClAz}(\text{C}^3\text{H}_7)^3$, en belles tables parallélogrammes.

A l'analyse, 0^{gr}, 814 ont donné :

Platine..... 0^{gr}, 230

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Pt.....	28,25	28,32

C'est la première fois que la tripropylamine a été produite en si grande proportion. Sa prédominance est due aux transformations des deux autres propylamines. La proportion de la base secondaire est plus faible que chez les isobutylamines. La base primaire, qui est à l'état de sel, est au contraire plus abondante.

Contrairement à ce qui arrive pour les éthylamines, il est impossible de pousser l'action de l'éther chlorhydrique jusqu'à la production de la base quaternaire. Il reste du chlorure de propyle avec la tripropylamine, et les deux corps ne se combinent pas. Si l'on veut dépasser la limite atteinte, on développe de nouvelles réactions, qui seront décrites dans la troisième Partie de ce travail.

(¹) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIII, p. 208.

J'ai recherché si l'iodure de propyle, avec l'ammoniaque aqueuse, pouvait donner des propylamines libres en abondance, ou s'il permettait d'obtenir l'iodure de tétrapropylammonium et les iodhydrates des autres bases.

Préparation de l'iodure de propyle. — J'avais eu occasion de préparer, plusieurs fois, l'iodure d'éthyle par le procédé de Personne, avec des nombres qui assuraient un très bon rendement. J'ai employé les mêmes données, en remplaçant l'alcool ordinaire par une quantité équivalente d'alcool propylique, savoir :

Alcool propylique.....	83 ^{cc}
Phosphore rouge.....	10 ^{gr}
Iode.....	100 ^{gr} (1)

Préparation des propylammoniums par l'iodure de propyle et l'ammoniaque aqueuse en proportion équimoléculaire. — Je chauffe pendant trois heures à 100° - 120°. Après refroidissement, j'aperçois quelques cristaux cubiques d'iodure d'ammonium, dans la couche inférieure. La couche supérieure est constituée par des propylamines libres, formant, avec l'iodure de propyle, un mélange moins dense que l'eau. Je porte la température à 150°, et je la maintiens pendant dix heures. Il reste une petite couche huileuse, qui forme une croûte par refroidissement : c'est de l'iodure de tétrapropylammonium.

La réaction est complète : l'iodure de propyle est épuisé, comme l'ammoniaque.

Le produit est additionné d'un excès de potasse ; il se rassemble d'abord une couche huileuse, puis de fines aiguilles très déliées, d'iodure de tétrapropylammonium. C'est une propriété assez générale des iodures d'ammoniums quaternaires, d'être peu solubles dans les

(1) Voir la préparation de l'iodure d'isobutyle. Il suffit ici de laver à l'eau pour éliminer l'alcool.

dissolutions de potasse ; ils y cristallisent plus facilement que dans l'eau, et il est commode de les isoler ainsi, quand on le peut ⁽¹⁾. La liqueur huileuse qui im-

(¹) La propriété qu'ont les sels d'ammoniums quaternaires de résister à l'action de la potasse est d'une grande importance sous le rapport qualitatif. Aussi il me paraît très utile de confirmer ou d'infirmer les appréciations contradictoires qui sont portées sur ce point.

En exposant le procédé de séparation des éthylamines, Hofmann rappelle que l'action de l'ammoniaque sur l'iodure d'éthyle donne naissance aux cinq iodures que l'on connaît, et il ajoute (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LXII, p. 246; 1861) :

« Ce mélange d'iodures, lorsqu'il est soumis à l'action de la potasse, donne de l'ammoniaque, de l'éthylamine, de la diéthylamine et de la triéthylamine, l'hydrate de tétréthylammonium qui est mis en liberté se dédoublant en éthylène, en triéthylamine et en eau. » Dans son étude récente sur les propylamines, M. Vincent (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIII, p. 208) rappelle que « Rœmer a obtenu la tripropylamine, en dédoublant l'iodure de tétrapropylammonium par l'action de la potasse. »

Il semble donc, d'après ces affirmations, que la potasse puisse effectivement décomposer les sels d'ammoniums quaternaires.

Cependant on se sent mieux persuadé par la description minutieuse qu'Hofmann a d'abord faite de l'iodure de tétréthylammonium (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXIII, p. 114).

« L'iodure, dit-il, fut alors distillé avec une dissolution très concentrée de potasse durant plusieurs jours ; mais, pendant ce temps, il ne passa que de l'eau ; la dissolution qui resta dans la cornue se solidifia, par le refroidissement, en cristaux de l'iodure non transformé. Quand la dissolution de l'iodure dans la potasse devint très concentrée, elle se sépara en deux couches, une aqueuse et une autre huileuse qui flottait à la surface. Mais même alors aucune décomposition n'eut lieu, la couche huileuse se solidifiant, par le refroidissement, en une croûte cristallisée d'iodure non altéré. Ce fut seulement quand le liquide fut évaporé à sec qu'un changement se manifesta, mais alors le changement ne fut pas dû davantage à l'action de la potasse qu'à l'influence de la chaleur, et ne différa en aucune façon de la décomposition que subissent les cristaux lorsqu'on les chauffe seuls. »

Il est donc formellement indiqué ici que l'iodure de tétréthylammonium est décomposé par la chaleur et non par la potasse. Il est possible cependant que la potasse ait une action, mais une action qui s'exercerait sur certains produits de la rétrogradation. L'étude complète de tous les produits formés dans la distillation des sels d'ammoniums permettra de résoudre la difficulté. Comme cette étude promet d'être très intéressante, je la réserve pour un autre Mémoire.

prégnait les aiguilles d'iodure de tétrapropylammonium a été séparée par pression, puis lavée à l'eau. Elle se composait surtout de dipropylamine.

La liqueur alcaline qui contenait les bases solubles et l'iodure de potassium a été distillée; les bases recueillies ont été saturées par l'acide chlorhydrique; le résidu, repris par l'alcool, a abandonné de belles paillettes carrées de chlorhydrate de monopropylamine.

La liqueur d'où les bases avaient été chassées par la distillation a présenté, à la fin, une couche huileuse. Cette couche s'est solidifiée par refroidissement, et toute la solution s'est prise en masse. La substance a été lavée à l'eau, dissoute et recristallisée. C'était une seconde portion d'iodure de tétrapropylammonium, $\text{IAz}(\text{C}^3\text{H}^7)^4$.

A l'analyse, 0^{gr}, 362 ont donné :

Iodure d'argent..... 0^{gr}, 273,

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
I.....	40,75	40,57

L'iodure de tétrapropylammonium est assez soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, et peu soluble dans l'éther.

Mais l'éther, en dissolvant des cristaux incolores, verdit, et abandonne une matière sirupeuse, accompagnant la masse principale inaltérée. En solution potassique concentrée, l'iodure de tétrapropylammonium cristallise, par évaporation lente, en aiguilles prismatiques assez épaisses, d'un grand éclat et parfaitement hyalines.

Sous le rapport du résultat final, on voit combien l'action de l'iodure de propyle diffère de celle du chlorure : d'une part, on arrive à la base quaternaire, et les autres

bases sont à l'état de combinaison; d'autre part, l'action s'arrête à la tripropylamine, qui est libre, et forme le produit principal.

Le mécanisme des transformations est le même, mais les énergies mises en jeu sont différentes. La tripropylamine se combine aisément avec l'iodure de propyle, à froid déjà; elle refuse de *s'unir* au chlorure, même à chaud. C'est ce que je ferai ressortir dans la troisième Partie de ce travail.

ALLYLAMINES.

HISTORIQUE.

Les allylamines ont été principalement étudiées par MM. Cahours et Hofmann ⁽¹⁾. La monoallylamine a été trouvée dans les produits de l'action du cyanate d'allyle sur la potasse, et de l'iodure d'allyle sur l'ammoniaque.

« L'iodhydrate de diallylamine est au nombre des sels qui se forment par la digestion de l'allylamine impure avec l'iodure d'allyle ». La triallylamine a été préparée par la distillation sèche de l'hydrate de tétrallylammonium. L'iodure de tétrallylammonium a été préparé par l'action de l'iodure d'allyle sur l'ammoniaque à la température ordinaire. Il est très abondant.

Je me suis proposé de comparer l'action de l'iodure d'allyle à celle des iodures moins énergiques, en particulier à celle de l'iodure d'isobutyle, qui ne m'avait pas fourni, malgré toutes mes précautions, de base quaternaire. De plus, j'ai voulu rechercher s'il était possible d'isoler les allylamines, dont les sels accompagnaient l'iodure de tétrallylammonium.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. L, p. 432.

Préparation de l'iodure d'allyle. — L'iodure d'allyle a été amené à l'état de pureté parfaite.

Préparation des allylammoniums par l'iodure d'allyle et l'ammoniaque aqueuse en proportion équimoléculaire. — Je chauffe à 100°. L'opération marche très rapidement. L'action est très énergique ; en agitant un matras, il y a eu explosion. Après trois ou quatre heures, la couche surnageante a disparu. *A froid*, apparaît un dépôt très abondant de cristaux cubiques d'iodure d'ammonium. La liqueur qui baigne ces cristaux est brune ; elle est sensiblement neutre ; toute l'ammoniaque et tout l'éther ont réagi.

La liqueur brune est une dissolution concentrée d'iodures. J'y verse avec précaution un excès de potasse. Il se sépare immédiatement une couche surnageante, incolore, dans laquelle apparaissent des cristaux. Ces cristaux, comme l'ont montré MM. Cahours et Hofmann, sont de l'iodure de tétrallylammonium, peu soluble en présence de la potasse. La liqueur qui les baigne est une dissolution concentrée de la même substance, et j'aurais pu l'obtenir tout entière, bien cristallisée, par évaporation spontanée. Mais j'ai pensé qu'il devait y avoir, avec ce sel, des allylamines peu solubles aussi en liqueur alcaline. J'ai donc séparé la couche inférieure et conservé la portion surnageante. J'ai additionné d'eau cette portion, pour éliminer l'iodure de tétrallylammonium et celle des allylamines qui était encore capable de se dissoudre. Il est resté une petite couche surnageante, que j'ai lavée plusieurs fois à l'eau. Elle était très alcaline au papier de tournesol, je l'ai additionnée d'acide chlorhydrique concentré et de chlorure platinique très concentré aussi. J'ai obtenu de beaux cristaux aciculaires de chloroplatinate de triallylamine



A l'analyse, 0^{gr}, 672 ont donné :

Platine..... 0^{gr}, 193

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Pt.	28,72	28,82

La liqueur qui renfermait l'iodure de tétrallylammonium a été étendue d'eau, et distillée à feu nu ; il est passé, en petite quantité, de la diallylamine. La solution d'iodure de tétrallylammonium a été ensuite concentrée, après neutralisation d'une légère alcalinité. Il y a eu altération des cristaux, une partie de l'iode est devenue libre, et il s'est formé une matière noire et gluante. Pour rendre la substance propre à l'analyse, j'ai mis la base en liberté par l'oxyde d'argent. J'ai concentré au bain-marie, puis formé le chlorhydrate, qui est déliquescent, et le chloro-platinat qui est très peu soluble, $\text{PtCl}_4, 2\text{ClAz} (\text{C}^3\text{H}^5)^4$.

A l'analyse, 0^{gr}, 475 ont donné :

Platine..... 0^{gr}, 1225

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Pt.	25,79	25,81

La liqueur alcaline, obtenue au commencement du traitement des iodures par la potasse, a été, elle aussi, additionnée d'eau, et distillée à feu nu. Le liquide alcalin recueilli a été neutralisé par l'acide chlorhydrique, et évaporé. Le résidu, composé presque uniquement de sel ammoniac, a été repris par l'alcool. J'ai ainsi isolé un chlorhydrate qui, amené en solution aqueuse concentrée, et additionné de chlorure platinique très concentré, a fourni du chloro-platinat de monoallylamine. Ce sel, lavé

à l'éther, séché et repris par l'eau, cristallise en belles écailles jaunes



A l'analyse, 0^{gr}, 606 ont donné :

Platine..... 0^{gr}, 2275

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Pt.....	37,54 —	37,57

En résumé, cette opération fournit les iodures des quatre allylammoniums, sans qu'il reste ni ammoniaque ni éther. Comme ces deux corps étaient en proportion exactement équivalente, c'est là un des exemples qui s'accordent parfaitement avec les équations simultanées d'Hofmann et qui sont le plus capables d'en suggérer l'idée.

Le produit dont l'importance quantitative efface tous les autres est l'iodure de tétrallylammonium. Celle des équations d'Hofmann qui représente sa formation est



Cette équation montre que, en négligeant les autres termes, l'iodhydrate d'ammoniaque doit correspondre aux trois quarts de l'ammoniaque totale.

C'est le même rapport qui correspond à la production presque intégrale d'une base tertiaire libre; mais ici il y a cette différence, que l'éther doit être épuisé. En outre, relativement aux allylammoniums, l'iodure de la base quaternaire doit égaler, en poids, les trois quarts de l'iodhydrate d'ammoniaque. C'est, en effet, ce que j'ai constaté, avec un léger écart en moins.

Parfois, quand la base quaternaire se forme en abondance, la base primaire domine avec elle, et les bases intermédiaires sont comme effacées. Ici, la base primaire

a le sort des deux autres. Toutes les trois ont une grande aptitude à se *combinaer* à l'iodure d'allyle, mais la base primaire doit retenir l'acide iodhydrique moins énergiquement que l'éthylamine ou la propylamine.

Cependant il est encore aisé de reconnaître la supériorité basique de la monoallylamine sur la di- et la triallylamine; son poids égale le double ou le triple de celui des deux autres.

ISOBUTYLAMINES,

DÉRIVÉES DE L'ALCOOL ISOBUTYLIQUE PRIMAIRE.



Historique.

Wurtz (¹), le premier, obtint la monoisobutylamine par la méthode générale dont la Chimie lui est redevable, c'est-à-dire en traitant un mélange de cyanate et de cyanurate d'isobutyle par la potasse.

Reimer (²) fit une étude d'ensemble sur les isobutylamines. Il chauffa, à 150°, du bromure d'isobutyle avec de l'ammoniaque en solution alcoolique.

Il obtint, de cette façon, les bromhydrates des trois bases, qu'il mit en liberté par l'action de la potasse.

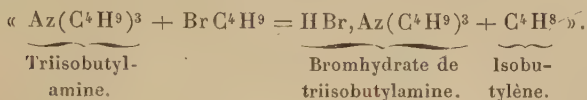
La triisobutylamine ne se trouvait qu'en petite quantité. Reimer reprit le liquide alcalin qui passait au-dessus de 130° et le traita par le bromure d'isobutyle, de manière que le nouveau produit, décomposé par la potasse, donnât une base distillant à 177°-180°. C'était la triisobutylamine.

Reimer essaya de préparer le bromure de tétraisobutyl-

(¹) *Mémoire sur l'alcool butylique de fermentation (Annales de Chimie et de Physique, t. XLII, p. 164).*

(²) *Sur quelques dérivés de l'alcool isobutylique (Deutsch. chem. Gesellschaft., p. 756; 1870).*

ammonium, mais il n'obtint que du bromhydrate de triisobutylamine et de l'isobutylène, selon l'équation



Préparation du chlorure d'isobutyle. — L'alcool isobutylique dont je me suis servi était un produit commercial excellent, distillant à 107°-108°.

J'ai d'abord employé, pour préparer le chlorure d'isobutyle, un des procédés que l'on trouve indiqués et qui consiste à chauffer, en vase clos, de l'alcool isobutylique saturé d'acide chlorhydrique.

J'avais eu soin de rendre la saturation aussi complète que possible; néanmoins l'éthérification était très lente à 100°; il fallait trois jours pour épuiser l'action de l'acide, et l'éther se trouvait mélangé d'une grande quantité d'alcool.

Cet alcool était très pénible à éliminer par une série de rectifications.

Après les recherches que j'effectuai dans la série amylique, je vis qu'il était très facile de rendre l'éthérification moins incomplète et plus rapide à l'aide d'une dose additionnelle d'acide chlorhydrique. En outre, le même acide devait servir à séparer parfaitement l'alcool de l'éther.

J'ai constaté que l'alcool isobutylique parfaitement saturé d'acide chlorhydrique donnait au titrage

$$1^{\text{cc}} = 0^{\text{gr}},36 \text{ d'acide sulfurique.}$$

Je n'avais pas mesuré le volume initial de l'alcool, mais on peut supposer que son augmentation est intermédiaire entre celles de l'alcool ordinaire et de l'alcool amylique, soit $\frac{2}{10}$; alors chaque centimètre cube d'alcool isobu-

tylique aura reçu la valeur de $0^{\text{gr}}, 43$ d'acide sulfurique; il lui en faudrait théoriquement $0^{\text{gr}}, 53$: il manque donc $0^{\text{gr}}, 1$, soit le quart de la quantité déjà introduite. Mais, pour reculer la limite de l'éthérification, il est nécessaire d'en ajouter davantage. Après plusieurs essais, j'ai reconnu qu'il était bon que la solution aqueuse d'acide chlorhydrique qui restait à la fin titrât de $0^{\text{gr}}, 3$ à $0^{\text{gr}}, 4$ d'acide sulfurique par centimètre cube. La couche éthérée était alors sensiblement égale au volume primitif de l'alcool, et elle était complètement exempte d'alcool. Par lavage, avec son demi-volume d'acide chlorhydrique concentré, elle ne diminuait pas sensiblement. Le gaz acide chlorhydrique n'étant pas soluble dans l'éther exempt d'alcool, il n'était pas nécessaire de l'éliminer par une solution de carbonate de soude; un simple lavage à l'eau suffisait. L'absence d'alcool rendit également inutile l'emploi du chlorure de calcium comme desséchant. L'eau se sépara d'elle-même: il suffit de laisser les dernières gouttelettes se déposer sur les parois du récipient; en filtrant sur papier, l'éther passe seul et l'eau reste ⁽¹⁾. Si alors on met le chlorure d'isobutyle en digestion avec du chlorure de calcium, on trouve, au bout d'un mois, que le chlorure de calcium est parfaitement intact.

J'ai rectifié le chlorure d'isobutyle, non plus pour éliminer l'alcool, mais pour séparer les produits de tête ou de queue qui résultent de sa transformation isomérique ou de son altération.

On sait, en effet, que les éthers simples de l'alcool isobutylique se transforment par l'action de la chaleur, dans une forte proportion, en éthers correspondants du triméthylcarbinol: ceux-ci bouillent à des températures inférieures; il se forme en outre des produits dont le point

(1) J'ai souvent fait usage de ce mode de dessiccation *spontanée*.

d'ébullition s'élève continuellement. En chauffant du chlorure isobutylique en tube scellé à 200° , et distillant, j'ai trouvé un produit de queue qui passait au-dessus de 168° . J'ai constaté que des produits de ce genre se forment aussi à des températures moins élevées, et qu'ils augmentent avec le temps. Aussi convient-il de ne pas dépasser la température de 130° et de ne pas prolonger l'opération au delà de quelques heures.

Dans ces conditions, la rectification s'effectue très facilement, et le rendement en chlorure d'isobutyle, distillant à 68° - 69° , est excellent.

En comprenant toutes les opérations préliminaires, il m'a suffi de trois jours pour obtenir 2^{lit} de cet éther à l'état de pureté. Je me suis servi de grands matras de Wurtz, qui ont très bien résisté.

Préparation des isobutylamines par le chlorure d'isobutyle et l'ammoniaque aqueuse en proportion équimoléculaire. — J'ai chauffé graduellement de 100° - 150° pendant vingt-quatre heures. La couche surnageante de chlorure d'isobutyle avait peu diminué : mais la couche aqueuse était à moitié remplie de sel ammoniac. J'ai porté la température à 180° pendant vingt-quatre heures, la moitié des tubes ont fait explosion, mais les tubes qui restaient présentèrent, après refroidissement, un dépôt de sel ammoniac qui remplissait toute la couche aqueuse. La couche surnageante était réduite de $\frac{1}{3}$ environ. Pour mes premières recherches, j'ai poussé l'opération jusqu'à son extrême limite, conservant ainsi seulement la moitié des tubes. Il en résulta, comme je le reconnus plus tard, que la rectification s'accomplit d'une manière très nette et très propre à m'éclairer sur la nature des produits. Je recueillis en tout :

1° 520° d'une liqueur aqueuse non inflammable, laissant, par évaporation, un résidu abondant qui noircissait un peu par l'action de la chaleur ;

2° 510^{cc} d'un liquide inflammable, doué d'une odeur aromatique et nullement éthérée.

Ce liquide fut distillé. Il passa :

De 60° à 100°	90 ^{cc}
100° à 125°	60 ^{cc}
125° à 130°	115 ^{cc}

Puis la température s'est élevée subitement à 180°. En même temps, de légères paillettes, très brillantes, sont venues nager dans la liqueur. Celle-ci a été lavée à l'eau, séchée, puis soumise à la distillation. La température est montée à 186°, et il a passé 170^{cc} de 186° à 188°.

Or, Reimer indique que la monoisobutylamine bout à 62°-65, et la diisobutylamine, à 122°-125°.

Smidt et Sachleben donnent 185° pour point d'ébullition de la triisobutylamine. Il y avait une coïncidence frappante entre ces températures et celles qui correspondaient au fractionnement naturel du produit que j'avais examiné.

Je pris 40^{cc} de la portion 186°-188°, et les transformai en chlorhydrate et chloroplatinate.

J'obtins immédiatement un précipité de prismes orangés, pesant 20^{gr}, et qui fut reconnu, à l'analyse, pour du chloroplatinate de triisobutylamine pur. Il se forma, par évaporation lente, plusieurs dépôts successifs qui furent analysés de même, et trouvés aussi purs. Ce n'est qu'à la fin qu'il se déposa, à la fois, quelques décigrammes de chloroplatinates de tri- et de diisobutylamine. Ce dernier sel était d'ailleurs très facile à distinguer du premier, et pouvait être séparé à la main.

Ainsi la dernière portion, et la plus abondante, était de la triisobutylamine presque absolument pure.

La portion 125°-130°, reprise à part, distilla de 125°-186°; elle contenait un peu de triisobutylamine, avec beaucoup de diisobutylamine.

Les autres portions contenaient encore de la diisobutylamine, avec du chlorure d'isobutyle et de l'alcool isobutylique. L'alcool provient d'une saponification partielle, et d'ailleurs très faible, de l'éther. On peut le mettre en évidence, en lavant l'éther retrouvé, avec de l'acide chlorhydrique concentré : l'éther diminue de $\frac{4}{10}$ environ, puis conserve son volume dans un nouveau lavage. L'influence saponifiante de l'eau n'est donc pas à redouter dans les conditions où j'ai opéré; mais il faut se préoccuper, au plus haut point, de l'action de la triisobutylamine sur le chlorure d'isobutyle, action qui donne naissance, comme je le montrerai plus tard, à du chlorhydrate de diisobutylamine et à de l'isobutylène.

La couche aqueuse obtenue dans la préparation des isobutylamines était légèrement alcaline; elle fut neutralisée par l'acide chlorhydrique et évaporée. Le résidu, débarrassé presque entièrement du sel ammoniac, à l'aide de l'alcool, fut traité par la potasse. Les bases, distillées, furent reçues dans l'eau; la majeure partie entra en solution, c'était de la monoisobutylamine; une petite portion demeura insoluble, c'était de la diisobutylamine.

Les procédés que j'ai employés pour la séparation des isobutylamines seront développés dans la partie de ce travail qui traite de la séparation des amines en général.

Les proportions que j'ai trouvées dans l'opération précédemment décrite sont :

	Parties.
Monoisobutylamine.....	1
Diisobutylamine.....	4
Triisobutylamine.....	5

Ces proportions changent avec la température.

Dans une autre préparation, j'ai évité d'aller au delà de 160°, pour empêcher que les tubes n'éclatent (1). J'ai trouvé beaucoup plus de diisobutylamine et de chlorure

(1) Quelques-uns ont encore fait explosion.

isobutylique non transformé. Il m'a été beaucoup plus difficile de rectifier, et le fractionnement ne s'est pas fait aux mêmes températures. La différence des proportions relatives des bases et de l'éther tient évidemment à ce qu'une partie de la diisobutylamine, existant à 160°, est transformée en triisobutylamine, à une température plus élevée. C'est là un des nombreux exemples qui mettent en lumière le mécanisme des transformations successives par lequel s'accomplit la progression des amines.

La même suite de transformations s'accomplit en liqueur alcoolique, mais elle aboutit plus rapidement à la réaction mutuelle de la triisobutylamine et du chlorure d'isobutyle. Je m'en occuperai spécialement dans la troisième Partie de ce Mémoire.

Voici la description de quelques sels d'isobutylamines⁽¹⁾.

Chlorhydrate de diisobutylamine HCl, Az(C⁴H⁹)²H.

— Dès qu'on verse un peu d'acide chlorhydrique concentré dans de la diisobutylamine, il se forme d'abondantes fumées, et des mamelons apparaissent. Lorsque la quantité d'acide est suffisante, la matière est prise en une masse solide.

Le chlorhydrate de diisobutylamine cristallisé se présente en lames ou en paillettes, comme le chlorhydrate de monoisobutylamine.

L'éclat, la transparence et l'état d'agrégation de ces paillettes varient avec le dissolvant.

Formées dans l'eau ou dans l'éther, elles sont très brillantes et diaphanes; déposées dans l'alcool ordinaire, elles ont un éclat modéré et une transparence faible; obtenues dans l'alcool isobutylique, elles deviennent, en séchant, d'une blancheur mate. Elles ont toujours un éclat gras.

(¹) Wurtz a déjà décrit le chlorhydrate, le chloroplatinate et le chloroaurate de mono-isobutylamine.

Reimer a produit le chloroplatinate de triisobutylamine, mais sans le décrire.

J'obtins ce sel, pour la première fois, en étudiant l'action de la triisobutylamine *pure* sur le chlorure d'isobutyle. Dans ces conditions, il est à peu près insoluble. Sa solubilité est relativement considérable dans l'alcool ordinaire et dans l'eau; elle est très faible dans l'éther ordinaire.

1^p de chlorhydrate de diisobutylamine se dissout :

	Parties.
A 15° dans eau	1,6
A 14° dans alcool ordinaire	1,8
A l'ébullition dans éther	620,0
A 15° dans éther	1350,0
A 15° dans mélange de 150 ^{cc} éther pour 25 ^{cc} alcool.	56,0

Le chlorhydrate de diisobutylamine se sublime assez rapidement dès 240°. Maintenu pendant quelque temps à 262°, il fond partiellement et répand l'odeur nettement prononcée des isobutylamines.

Porté brusquement à une température un peu supérieure à son point de fusion, il se liquéfie avec facilité, sans altération bien sensible.

Le chlorhydrate de diisobutylamine est une combinaison avantageuse à employer, pour séparer la diisobutylamine d'un peu de triisobutylamine. Quoique très soluble, il n'est pas déliquescent.

J'ai analysé plusieurs échantillons de provenances diverses, qui avaient été bien lavés à l'éther.

I. 0^{gr},509 ont donné 0^{gr},442 de chlorure d'argent.

II. 0^{gr},402 ont dégagé 31^c,5 d'azote mesurés à 27° sous la pression corrigée de 756^{mm}.

III. 0^{gr},300 ont produit 0^{gr},636 d'acide carbonique et 0^{gr},330 d'eau.

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expériences.	Théorie.
Cl.....	21,45	21,48
Az.....	8,60	8,45
C ⁸	57,82	58,01
H ²⁰	12,22	12,08

Chloroplatinate de diisobutylamine

— Le chloroplatinate de diisobutylamine est beaucoup plus soluble que celui de triisobutylamine. En versant dans une solution alcoolique saturée de chlorhydrate de diisobutylamine pur une solution concentrée de chlorure platinique, j'ai constaté un dégagement notable de chaleur, mais sans voir de précipité. Le lendemain, il s'était déposé de longs prismes cannelés, d'un rouge sombre. Ces prismes, broyés et lavés dans l'éther, ont été séchés à 110°.

A l'analyse,

I. 0^{gr},526 ont fourni 0^{gr},155 de platine.

II. 0^{gr},812 ont dégagé 30^{cc},5 d'azote mesurés à 25° sous la pression corrigée de 757^{mm}.

III. 0^{gr},600 ont produit 0^{gr},627 d'acide carbonique et 0^{gr},330 d'eau.

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expériences.	Théorie.
Pt.....	29,47	29,51
Cl ⁶	»	31,74
Az ²	4,17	4,17
C ¹⁶	28,50	28,61
H ⁴⁰	6,11	5,96
		99,99

Chlorhydrate de triisobutylamine. — Le chlorhydrate de triisobutylamine se forme difficilement. Quand on verse de l'acide chlorhydrique dans de la triisobutylamine, l'acide tombe au fond, et il faut agiter vigoureusement, pour vaincre l'indifférence de la base. Le sel obtenu est très soluble dans l'éther, ce qui le distingue du chlorhydrate de diisobutylamine.

Chloroplatinate de triisobutylamine

— Le chloroplatinate de triisobutylamine est peu soluble

dans l'alcool et dans l'eau; aussi se précipite-t-il dès l'abord en abondance. La liqueur alcoolique, par évaporation spontanée, abandonne de magnifiques prismes modifiés, d'un grand éclat, à teinte de rubis.

A l'analyse :

I. 0^{gr},447 ont donné 0^{gr},113 de platine.

II. 0^{gr},800 ont dégagé 26^{cc},5 d'azote mesurés à 25°,5 sous la pression corrigée de 760^{mm}.

III. 0^{gr},600 ont fourni 0^{gr},800 d'acide carbonique et 0^{gr},401 d'eau.

Ce qui correspond, en centièmes, à

	Expériences.	Théorie.
Pt.....	25,27	25,28
Cl ⁶	»	27,20
Az.....	3,68	3,57
C ²⁴	36,36	36,78
H ⁵⁶	7,43	7,15
		99,98

La préparation des isobutylamines, par le chlorure d'isobutyle, étant la première opération qui m'ait fourni des bases libres en abondance, j'attachais un grand prix à savoir si l'iodure d'isobutyle s'écartait ou se rapprochait du mode d'action généralement admis.

Préparation de l'iodure d'isobutyle. — J'ai préparé l'iodure d'isobutyle par la méthode de Personne, en employant :

Alcool isobutylique.....	100°
Phosphore rouge.....	10 ^{gr}
Iode.....	100 ^{gr}

L'alcool isobutylique, mélangé à l'iodure, a été éliminé par lavage à l'acide chlorhydrique.

Préparation des isobutylamines par l'iodure d'isobutyle

M.

4

et l'ammoniaque aqueuse en proportion équimoléculaire.
— J'ai chauffé pendant huit heures à 130° - 150° . Il y a eu deux couches, comme avec le chlorure d'isobutyle. La couche inférieure présentait quelques cristaux cubiques d'iodure d'ammonium. La couche surnageante avait sensiblement le volume occupé au début par la solution aqueuse d'ammoniaque, c'est-à-dire la moitié du volume de l'iodure d'isobutyle.

A la surface de séparation, se trouvaient quelques paillettes.

J'ai chauffé encore huit heures, en portant la température à 160° . Le dépôt d'iodure d'ammonium avait un peu augmenté. La couche supérieure ne paraissait pas avoir diminué.

En ouvrant le tube, j'ai constaté que l'ammoniaque était épuisée.

La couche surnageante a été lavée à l'eau, sans diminuer de volume, et sans rien céder d'alcalin.

Elle a été séchée, puis distillée.

Une portion passe rapidement de 120° - 150° , et une autre, de 180° - 188° .

Le point d'ébullition de la diisobutylamine étant 137° ⁽¹⁾, je pouvais présumer que la portion 120° - 150° contenait cette base; mais l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique n'a donné ni fumées ni cristaux.

J'ai alors agité le liquide avec son volume d'acide chlorhydrique; $\frac{1}{10}$ a été absorbé; le liquide était de l'iodure d'isobutyle, distillant à 118° et qui contenait, avant le lavage, un peu d'alcool isobutylique régénéré.

Le liquide, qui a passé de 180° - 188° , était de la triisobutylamine presque pure, facile à caractériser par son chloroplatinate.

La couche aqueuse, formée dans le matras, a donné un

(1) P. 80

résidu très riche en iodhydrate d'ammoniaque, et contenant un peu d'iodhydrates solubles dans l'alcool.

En somme, l'iodure d'isobutyle, avec l'ammoniaque aqueuse, donne presque uniquement de la triisobutylamine libre. Son action ne diffère de celle du chlorure isobutylique que par la transformation complète de la base secondaire en base tertiaire.

On verra, à la *troisième Partie*, que la diisobutylamine se combine, à froid déjà, avec l'iodure d'isobutyle, tandis qu'elle ne se combine avec le chlorure que difficilement, et à chaud.

AMYLAMINES.

HISTORIQUE.

L'étude des amylamines a été commencée par MM. William et Alfred Bennet, sous la direction d'Hofmann, et continuée par Hofmann lui-même.

« L'ammoniaque ⁽¹⁾, dit Hofmann, n'agit que très
» lentement sur l'iodure d'amyle, et le produit de la réaction
» contient, comme dans la série méthyle, non moins de
» cinq iodures; parmi ceux-ci, les iodures d'amylammo-
» nium et de diamylammonium y sont en plus petite quan-
» tité. La préparation de l'amylamine réussit beaucoup
» mieux selon le procédé de Wurtz, c'est-à-dire, en sou-
» mettant le cyanate d'amyle à l'action de la potasse.

» *Diamylamine*. — A la température de l'eau bouil-
» lante, un mélange d'amylamine et de bromure d'amyle
» est converti rapidement en une belle masse, blanche,
» d'*hydrobromate*, de *diamylamine*, qui est purifié et
» décomposé à la manière ordinaire. La diamylamine
» bout à environ 170°. Le défaut de pureté de la matière

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXIII, p. 150.

» empêche de déterminer son point d'ébullition avec exactitude.

» *Triamylamine*. — Cette base provient de la diamylamine de la même manière que celle-ci de l'amyamine⁽¹⁾. On l'obtient surtout, et de suite, à l'état de pureté, en exposant l'oxyde de tétramylammonium à une température élevée... Elle bout à une température beaucoup plus élevée, c'est-à-dire à 257°. La composition fut fixée, comme celle de la diamylamine, par l'analyse du chlorhydrate et du sel de platine : le premier étant un sel très caractéristique, qui se sépare de suite en des lames nacrées par l'addition d'acide chlorhydrique à la base⁽²⁾.

» *Oxyde de tétramylammonium*. — Un mélange de triamylamine et d'iodure d'amyle se solidifie, après deux ou trois jours d'ébullition, en une masse solide, quelque peu grasse, d'iodure de tétramylammonium. Un effet semblable est produit quand on fait bouillir un excès d'iodure d'amyle avec une dissolution concentrée d'ammoniaque. Cette réaction n'a lieu que très lentement.... Après trois semaines, elle est loin d'être complète. »

Avant Hofmann, Wurtz avait préparé la monoamylamine à l'aide du cyanate d'amyle ou de l'amyurée (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXX, p. 447).

M. Silva a montré que le cyanate d'amyle donnait aussi les amylamines secondaire et tertiaire (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 299).

(¹) C'est-à-dire à l'état du sel. J'ai obtenu, pour mon compte, de l'iodhydrate de diamylamine, de la triamylamine libre et de l'iodure de tétramylammonium, en opérant en proportion équimoléculaire.

(²) J'ai observé certaines différences avec les propriétés physiques des amylamines et de leurs sels signalées par Hofmann.

Elles tiennent peut-être à la composition différente de l'alcool amylique employé.

J'ai d'abord recherché si les amylamines supérieures pouvaient être obtenues à l'état de liberté, à l'aide du chlorure d'amyle.

Préparation du chlorure d'amyle. — J'ai obtenu le chlorure d'amyle pur, en saturant l'alcool amylique d'acide chlorhydrique, ajoutant une dose convenable d'acide chlorhydrique très concentré, et chauffant en matras, à 120°-130°.

La couche éthérée se forme presque entièrement en dix ou quinze minutes.

Préparation des amylamines par le chlorure d'amyle et l'ammoniaque aqueuse en proportion équimoléculaire.

— Je chauffe à 150°-170° pendant douze heures. La couche inférieure se prend à froid en une masse de cristaux de sel ammoniac. La couche surnageante a un volume qui diffère peu de celui du chlorure d'amyle ; elle est à peine colorée d'une légère teinte verte.

Elle exhale une forte odeur d'alcool amylique.

Elle distille d'abord régulièrement de 98°, point d'ébullition du chlorure d'amyle, à 130°, point d'ébullition de l'alcool amylique. La température s'élève ensuite rapidement jusqu'à 233°, et il ne passe que très peu de liquide. Enfin la distillation s'accélère et s'effectue entièrement de 233°-236°.

La première portion, additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, ne donne pas de fumées. Quand on ajoute de l'eau et qu'on évapore la liqueur aqueuse, on n'obtient pas de résidu salin. La couche huileuse qui a surnagé l'eau, étant agitée avec son volume d'acide chlorhydrique, diminue de $\frac{1}{10}$; lavée une seconde fois, elle conserve son volume : c'est alors du chlorure d'amyle pur. L'alcool amylique régénéré qui l'accompagnait a été extrait par l'acide. Cet alcool est d'ailleurs en très petite quantité, et sa production ne peut fausser les résultats de l'opération.

La portion (130°-233°) est un mélange, qui contient un

peu de diamylamine. En grand, il est possible d'isoler un liquide distillant de 180°-190°, qui, additionné d'acide chlorhydrique, donne du chlorhydrate de diamylamine pur.

La portion (233°-236°) est constituée par de la triamylamine presque absolument pure.

Les chlorhydrates de di- et de triamylamine sont peu solubles dans l'eau et assez solubles dans l'alcool.

A l'analyse, 0^{gr},358 de chlorhydrate de diamylamine



ont donné

Chlorure d'argent..... 0^{gr},265

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Cl.....	18,28	18,34

0^{gr},343 de chlorhydrate de triamylamine 1° ont perdu

Eau..... 0^{gr},021

2° ont donné

Chlorure d'argent..... 0^{gr},174

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expériences.	Théorie.
H ² O dans H Cl, Az(C ⁵ H ¹¹) ³ + H ² O.	6,12	6,39
Cl dans H Cl, Az(C ⁵ H ¹¹) ³	13,35	13,47

Les couches aqueuses, obtenues dans la préparation des amylamines, ont été additionnées des eaux de lavage des couches surnageantes, et distillées; le liquide alcalin, recueilli, a été additionné d'acide chlorhydrique et évaporé. Le résidu, repris par l'alcool, ne se composait que de sel ammoniac.

La liqueur d'où l'ammoniaque avait été chassée par

distillation donna une grande quantité de sel ammoniac. L'alcool en sépara une petite quantité de chlorhydrate, cristallisant en paillettes onctueuses.

La monoamylamine faisait donc presque complètement défaut. Ce résultat se rapproche de celui qu'a signalé Hofmann. Il s'explique, selon moi, par la transformation facile et rapide de la base primaire en bases secondaire et tertiaire.

Les mêmes transformations s'accomplissent en liqueur alcoolique, mais les réactions qui leur succèdent se développent rapidement, et, selon le moment, on trouve des résultats qui diffèrent.

Je m'arrêterai sur ce point dans la troisième Partie de mon travail.

Si l'on compare maintenant les préparations des amines par les éthers chlorhydriques, dans les trois séries : propylique, isobutylique, amylique, on voit que la base secondaire est abondante, dans les isobutylamines, et en petite quantité, dans les propylamines et les amylamines. Les affinités sont plus marquées dans les séries propylique et amylique. De là une aptitude plus grande des bases secondaires à se transformer en bases tertiaires.

Je me suis proposé de comparer l'action de l'iodure d'amyle à celle du chlorure, et de voir si les amylamines seraient encore plus rapprochées des propylamines, sur ce point, que les isobutylamines.

Préparation de l'iodure d'amyle. — J'ai préparé l'iodure d'amyle par le procédé de Personne, en employant

Alcool amylique.....	120 ^{cc}
Phosphore rouge.....	10 ^{gr}
Iode.....	100 ^{gr}

Le produit a été lavé avec son volume d'acide chlorhydrique fort, qui a éliminé l'alcool amylique.

Préparation des amylammoniums par l'iodure d'amyle et l'ammoniaque aqueuse en proportion équimoléculaire.

— Pour comparer cette préparation à celle des isobutylamines, je l'ai effectuée en même temps, en chauffant les matras, dans le même bain, à 130°-150°, pendant huit heures.

Après refroidissement, il y a eu, pour les amylamines, deux couches comme pour les isobutylamines, et l'on se rappelle que, pour les propylamines, il n'y avait plus de couche surnageante ⁽¹⁾, quand l'action était terminée.

Les amylamines paraissent donc ici se rapprocher des isobutylamines; seulement la couche surnageante était pâteuse et non fluide. Elle n'est nullement alcaline au papier tournesol. Elle refuse de se dissoudre dans l'eau; elle se dissout, au contraire, très bien dans l'alcool; exposée à l'air, elle donne une croûte, qui empêche la solidification de la partie liquide; chauffée dans une étuve, elle laisse, par refroidissement, une masse dure. Ce sont des sels d'amylammoniums, qui étaient dissous dans un peu d'iodure d'amyle et d'alcool amylique régénéré.

Je reprends le produit par l'eau bouillante, et je verse un excès de potasse. Il se sépare une couche huileuse, et, par refroidissement, toute la liqueur se prend en masse. Les cristaux qui se sont déposés sont de l'iodure de tétramylammonium. La couche surnageante s'est solidifiée, c'est aussi le même iodure imprégné d'amylamines. À l'aide d'une quantité d'eau suffisante, l'iodure est entièrement dissous, et les amylamines surnageantes sont séparées. Je les lave à l'eau, et j'ajoute de l'acide chlorhydrique. Il se forme une masse solide, que je reprends par l'eau et qui cristallise en belles paillettes de chlorhydrate de diamylamine. Il se dé-

(1) Ou, du moins, une toute petite.

pose, à la fin, du chlorhydrate de triamylamine, en aiguilles hydratées.

La couche aqueuse qui se trouvait dans le matras a donné pour résidu presque uniquement de l'iodhydrate d'ammoniaque.

En somme, il s'est surtout formé de l'iodure de tétramylammonium, avec de l'iodhydrate de diamylamine et un peu d'iodhydrate de triamylamine.

Ces résultats s'expliquent, en ayant égard aux affinités des amylamines, plus marquées pour l'iodure d'amyle que pour le chlorure.

En chauffant, à 150°, de l'iodure d'amyle avec de l'ammoniaque en solution alcoolique, j'ai obtenu surtout des iodhydrates de mono- et de diamylamine. L'iodhydrate d'ammoniaque et l'iodure de tétramylammonium étaient en petites quantités. A l'ouverture du tube, il s'est dégagé de l'amylène, brûlant avec une flamme très éclairante, un peu fuligineuse.

La même expérience, modifiée par addition d'eau à l'alcool, m'a donné une proportion intermédiaire d'iodure de tétramylammonium.

CAPRYLAMINES.

HISTORIQUE.

La monocaprylamine a été étudiée séparément par M. Squire, M. Cahours et M. Bouis. M. Cahours ⁽¹⁾ a chauffé « dans des tubes scellés à la lampe l'éther capryl-iodhydrique avec une dissolution concentrée de gaz ammoniac dans l'alcool concentré ». Il a obtenu « une combinaison cristallisée en larges lames très solubles dans l'eau, surtout à chaud ».

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXIX, p. 254.

« La dissolution étant décomposée par la potasse, il se sépare une matière huileuse qui est la capryliaque, bouillant à 172°-175° et sentant les champignons.

» Par l'action de l'*iodure d'éthyle* sur la capryliaque, on obtient, comme pour les composés analogues, des bases imidées et des bases nitriles. »

M. Cahours a analysé plusieurs sels de monocapryliaque et l'iodhydrate d'éthylcapryliaque.

Les recherches de M. Bouis intéressent particulièrement mon travail ⁽¹⁾.

M. Bouis saturait, par un courant de gaz ammoniac, un mélange d'alcool et d'iodure de capryle, et chauffait en tubes scellés. Il obtenait l'iodhydrate de caprylamine par *évaporation lente de la liqueur*. Il a observé qu'il se formait parfois, pendant la préparation, une couche huileuse jaunâtre « qui ne disparaissait pas, dit-il, même après un » second traitement par l'alcool ammoniacal. Ce liquide » huileux renferme de l'azote et n'a pas une composition » constante; il me paraît formé en partie de *dicapryliaque* » et de *tricapryliaque*, et l'on ne doit pas négliger de l'enlever avant de traiter le reste par la potasse ».

Ainsi, M. Bouis admettait que la di- et la tricaprylamine pouvaient être produites directement à l'état de liberté. Je me flattai de l'espoir, d'après mes précédentes expériences, d'obtenir ces bases en grande quantité.

Préparation du chlorure de capryle. — J'ai d'abord préparé l'alcool caprylique par le procédé de M. Bouis. J'ai ensuite obtenu le chlorure de capryle, en réunissant les deux dispositions employées séparément par M. Bouis, c'est-à-dire en chauffant, en matras, de l'alcool caprylique saturé d'acide chlorhydrique avec une dose

(1) *Mémoire sur l'alcool caprylique* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XLIV, p. 140).

additionnelle d'acide chlorhydrique très concentré ⁽¹⁾.

Préparation des caprylamines par le chlorure de capryle et l'ammoniaque aqueuse en proportion équimoléculaire. — L'ammoniaque me semble ici éprouver une difficulté particulière à se combiner. A 100°, il se produit une vive ébullition, que j'attribue à du gaz ammoniac, traversant la couche surnageante d'éther. Après un certain temps, l'ébullition cesse. Je chauffe à 130°, elle recommence, puis s'arrête. A 150°, elle reprend pour s'arrêter encore. Je laisse refroidir; aucun cristal de sel ammoniac n'apparaît dans la couche aqueuse. Je fais un titrage; la moitié de l'ammoniaque reste encore. Je chauffe à 170°, les trois quarts ont réagi. Je chauffe à 200°, la presque totalité a réagi.

Je lave la couche supérieure à l'eau, et je distille.

Presque tout passe avant 175°. Le résidu est fortement alcalin au tournesol. J'ajoute de l'acide chlorhydrique. Il se produit des fumées et un grand échauffement. Le produit est sirupeux et noir. Je l'épuise à l'eau froide, puis à l'eau chaude. La première eau de lavage, *évaporée à froid*, donne un sirop qui, additionné de chlorure de platine très concentré, fournit du chloroplatinate de monocaprylamine. Lavé, séché et repris par l'eau bouillante, il cristallise, à froid, en magnifiques paillettes dorées.

Les dernières eaux de lavage du chlorhydrate pâteux, précédemment obtenu, fournissent, *par évaporation spontanée*, de belles paillettes, peu solubles, de chlorhydrate de dicaprylamine.

Il ne restait presque plus de chlorhydrate de monocaprylamine dans la couche aqueuse formée dans le matras, et le rendement en bases libres était faible.

A quoi avait servi le chlorure de capryle?

M. Bouis ayant fait ressortir la facilité avec laquelle se

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XLIV, p. 128.

forme le caprylène dans un grand nombre de circonstances, j'ai pensé que, en raison de la difficulté de la réaction et de la haute température produite à la fin, le chlorure de capryle avait pu donner naissance à du caprylène. Je recherchai ce carbure dans la portion avant 175° , et j'isolai un liquide bouillant à 120° - 125° . Ce liquide, lavé à l'acide chlorhydrique et à l'eau, se combine au brome avec détonation : c'était bien du caprylène.

Dès lors, j'abandonnai l'ammoniaque aqueuse pour l'ammoniaque alcoolique, dans l'espoir que la réaction s'effectuerait facilement à 150° , sans se détourner de la voie normale.

Préparation des caprylamines par le chlorure de capryle et l'ammoniaque alcoolique en proportion équimoléculaire. — Je chauffe pendant douze heures à 150° : il reste la moitié de l'ammoniaque ; à 160° , le quart ; à 170° , très peu.

On distingue les couches de sel ammoniac, qui se sont déposées successivement. Mais le sel ammoniac paraît augmenter moins que l'ammoniaque ne diminue.

Je recueille la liqueur, et je l'agite avec un grand volume d'eau pour éliminer l'alcool. La couche surnageante est lavée et séchée. La distillation s'effectue, de 120° - 150° , assez rapidement ; de 150° - 190° , rapidement ; de 191° - 300° , très lentement.

La première portion était du caprylène presque pur ; reprise à part, elle a distillé presque entièrement à 120° - 125° .

La deuxième portion était surtout formée de chlorure de capryle.

La troisième contenait de la dicaprylamine.

Il n'y avait pas de tricaprylamine.

Le caprylène, lavé à l'acide chlorhydrique et à l'eau, a été transformé en bromure $\text{Br}^2\text{C}^8\text{H}^{10}$. Ce bromure a été lavé à la potasse et à l'eau, et recueilli, une fois bien sec.

A l'analyse, 0^{gr},213 ont donné

Bromure d'argent..... 0^{gr},292

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Br ²	58,33	— 58,82

La dicaprylamine a été caractérisée à l'état de chlorhydrate. Ce sel, peu soluble dans l'eau, monte à la surface avec le chlorure de capryle. Je fais bouillir, et je filtre sur papier mouillé.

Une portion du sel, imprégnée de chlorure de capryle, se solidifie sur le filtre. Elle est épuisée de la même façon.

La solution aqueuse, abandonnée à l'évaporation, donne des paillettes incolores, propres à l'analyse : 0^{gr},316 de HCl, Az(C⁸H¹⁷)²H ont fourni

Chlorure d'argent..... 0^{gr},163

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expériences.	Théorie.
Cl.....	12,74	12,81

Si l'on essaye de concentrer la solution du chlorhydrate de dicaprylamine au bain-marie, il s'altère et passe à l'état sirupeux. On peut alors le transformer en chloroplatinate, qui est peu soluble et commode à manier.

Je rappellerai maintenant que la liqueur alcoolique qui contenait les produits de la préparation avait été additionnée d'eau. La couche inférieure (eau, alcool et matières solubles) a été distillée. L'alcool a passé avec l'eau et un peu d'ammoniaque. Le résidu de la distillation a été évaporé à sec. Le dépôt solide a été digéré dans l'éther, qui l'a presque entièrement dissous. La solution étherée avait une réaction alcaline. Par une goutte d'acide chlorhydrique, la réaction est devenue acide. Il y avait eu

dissociation d'un chlorhydrate de caprylamine. C'est le premier exemple où j'ai constaté une tendance à l'alcalinité; le contraire a lieu ordinairement. Le sel, étant très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, ne se prêtait guère à l'analyse. Je le transformai en chloroplatinate. J'obtins de belles paillettes, ayant pour composition



A l'analyse, 0^{gr}, 659 ont fourni

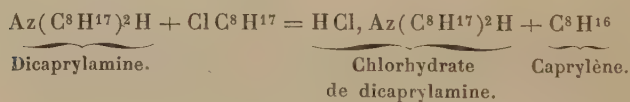
Platine..... 0^{gr}, 196

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expériences.	Théorie.
Pt	29,74	29,59

En somme, le produit se compose de chlorhydrate de monocaprylamine, de mono- et de dicaprylamine libres, et surtout de caprylène.

Je démontrerai, dans la troisième Partie de ce travail, que la production du caprylène est due à l'action du chlorure de capryle sur le dicaprylamine, à la température de l'expérience, selon l'équation



Le chlorhydrate de dicaprylamine est décomposé par l'ammoniaque. La dicaprylamine, devenue libre, agit de nouveau sur l'éther, et la même série de transformations se répète indéfiniment. De cette manière, le caprylène va en s'accumulant.

Le sel ammoniac augmente en même temps, et, quand l'opération s'arrête, on ne trouve presque pas de dicaprylamine.

J'ai cru qu'il était possible d'empêcher que la dicaprylamine devînt, par son action sur le chlorure de capryle, une source de caprylène.

Dans ma pensée, la dicaprylamine ne se *combinait* pas avec le chlorure de capryle, parce que l'énergie qu'eût développée la formation du chlorhydrate de tricaprylamine était inférieure à celle qui se développait dans la production du chlorhydrate de dicaprylamine, avec élimination de caprylène. Mais la formation du chlorhydrate de monocaprylamine développe elle-même plus d'énergie que celle du chlorhydrate de dicaprylamine. J'ai donc voulu favoriser la formation du chlorhydrate de monocaprylamine.

A cet effet, j'ai chauffé le chlorure de capryle, avec deux molécules d'ammoniaque, au lieu d'une. En outre, et dans l'espoir d'une compensation que l'expérience justifia, j'employai 1^{mol} en solution aqueuse et 1^{mol} en solution alcoolique.

Je chauffai huit heures à 150°. Il se fit un abondant dépôt de sel ammoniac qui masquait la couche inférieure; néanmoins il restait plus de la moitié de l'ammoniaque, non transformée. Je chauffai encore huit heures à 170°. La moitié de l'ammoniaque avait réagi. L'opération se trouvait ramenée au cas de la proportion équimoléculaire.

La couche supérieure est lavée avec de l'eau, jusqu'à ce que son volume cesse de diminuer.

Ce qui reste est distillé. Il passe d'abord de l'alcool et un peu d'eau, de 80° à 100°.

La température s'élève ensuite graduellement de 100° à 200°, *sans point d'arrêt* à 120°, qui est la température d'ébullition du caprylène; il passe de la monocaprylamine et du chlorure de capryle.

De 270°-290°, la distillation est extrêmement rapide : c'est la dicaprylamine qui passe.

Le lavage du sel ammoniac, formé dans la préparation,

m'a fourni une couche surnageante qui, additionnée d'un demi-volume d'eau, a diminué de moitié. Ce qui restait était une solution concentrée de chlorhydrate de caprylamine. Traitée par la potasse, elle a donné une huile abondante, qui a distillé presque entièrement de 165°-170°. C'était de la monocaprylamine.

En résumé, et conformément à mes prévisions, l'excès d'ammoniaque a empêché le développement du caprylène et assuré la prédominance de la dicaprylamine.

On a depuis longtemps remarqué que les éthers iodhydriques étaient, en général, les plus commodes pour s'élever dans la série des amines, et c'est aussi ce qui ressort des expériences rapportées plus haut. Le chlorure de capryle ne permettant d'arriver qu'à la dicaprylamine, il y avait lieu de rechercher si l'iodure de capryle pouvait conduire à la base tertiaire.

Préparation de l'iodure de capryle. — J'ai préparé l'iodure de capryle par le procédé de Personne, en employant

Alcool caprylique.....	72°
Phosphore rouge.....	5 ^{gr}
Iode.....	50 ^{gr}

Il n'a pas été possible d'éliminer l'alcool caprylique par un lavage à l'acide chlorhydrique. Néanmoins, la pureté de l'éther a été suffisante pour que les résultats ultérieurs ne fussent pas faussés.

Préparation des caprylamines par l'iodure de capryle et l'ammoniaque aqueuse en proportion équimoléculaire. — Je chauffe douze heures à 150°.

Il se forme un dépôt d'iodure d'ammonium dans la couche inférieure. La couche surnageante a un volume peu différent du volume primitif de l'iodure de capryle; elle est lavée à l'eau, séchée et distillée.

La première portion passe de 100° - 140° , avec point d'arrêt à 120° : c'est du caprylène presque pur, que j'ai amené, plus tard, à l'état de bromure.

La deuxième portion passe de 140° - 180° ; elle contient encore un peu de caprylène et de la monocaprylamine.

Le résidu est surtout formé d'iodure de capryle.

Il y a moins de dicaprylamine qu'avec l'éther chlorhydrique.

La couche aqueuse formée dans la préparation a donné, par évaporation, une grande quantité d'iodure d'ammonium et un peu d'iodhydrate de monocaprylamine.

En résumé, l'iodure de capryle, avec l'ammoniaque aqueuse, fournit rapidement, à une température peu élevée, de la monocaprylamine, libre ou combinée, et du caprylène. Le caprylène égale en volume la moitié de l'iodure de capryle. Cette opération constitue un véritable mode de préparation du caprylène.

BENZYLAMINES.

HISTORIQUE ⁽¹⁾.

Analyse des expériences de Cannizzaro ⁽²⁾. — La préparation des benzylamines, par le chlorure de benzyle et l'ammoniaque alcoolique, est classique. Elle a été étudiée, depuis longtemps, par Cannizzaro, qui a d'abord signalé la tribenzylamine, parce que cette base libre se présente en abondance, et à l'état cristallisé. Plus tard, il a obtenu un peu de chlorhydrate de monobenzylamine, qui lui a servi à l'étude de la monobenzylamine.

Il s'est efforcé de préparer cette base en plus grande

(1) Avant Cannizzaro, Mendius avait obtenu la monobenzylamine par hydrogénation du benzonitrile.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LX, p. 1207.

quantité, mais sans y réussir, par suite, dit-il, « de la formation des bases secondaire et tertiaire qui a lieu en même temps ⁽¹⁾ ».

Cannizzaro s'est surtout attaché à différencier la benzylamine de son isomère, la toluidine.

La première, dit-il, dérive de l'alcool « benzoïque », et la seconde, du *phénol* crésylique.

L'énergie basique de l'amine « benzoïque » est considérable comme celle des véritables amines *alcooliques*. La toluidine, et les autres amines *phénoliques* sont, au contraire, des bases très faibles.

Cependant l'énergie basique n'est bien marquée que chez la monobenzylamine; elle diminue très rapidement, de la base primaire, à la secondaire et à la tertiaire. Cannizzaro a très bien observé cette décroissance; mais son attention était entraînée dans une direction différente, et il n'y a pas vu la cause de la prédominance de la tribenzylamine et de son état de liberté. Aujourd'hui toutes ces circonstances me paraissent parfaitement explicables par une série de transformations. On peut remarquer que la dibenzylamine n'a pas été décrite par Cannizzaro; elle était sans doute en trop faible quantité. Elle est beaucoup plus facilement déplacée que la monobenzylamine, et se trouve de suite transformée. De cette façon, la tribenzylamine va toujours en augmentant, et la dibenzylamine a disparu, quand il reste encore du chlorhydrate de monobenzylamine.

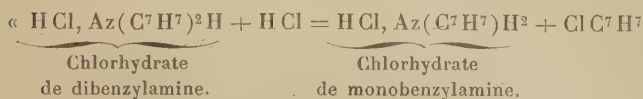
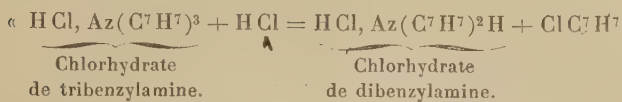
Limpricht ⁽²⁾ obtint les trois benzylamines, la tertiaire et la secondaire en proportion prédominante, et les sépara à l'état de chlorhydrates.

Il étudia la rétrogradation des chlorhydrates de tri- et

⁽¹⁾ Cannizzaro a essayé d'obtenir la monobenzylamine en plus grande quantité à l'aide du procédé de Wurtz, mais avec le même insuccès.

⁽²⁾ *Zeitschrift für Chemie*, nouvelle série, t. III, p. 449.

de dibenzylamine, à 250°, dans un courant d'acide chlorhydrique :



Je me suis proposé de déterminer les proportions relatives des benzylamines, quand le chlorure de benzyle et l'ammoniaque aqueuse sont mis en présence, molécule à molécule. J'ai de plus recherché si cette préparation pouvait fournir du chlorure de tétrabenzylammonium.

Préparation du chlorure de benzyle. — J'ai obtenu le chlorure de benzyle par la méthode classique de MM. Lauth et Grimaux, qui consiste à faire passer un courant de chlore dans la vapeur du toluène bouillant.

Préparation des benzylamines. — L'opération se fait, dans les matras de Wurtz, rapidement à 110°-120°. Je l'ai prolongée, par précaution, pendant dix heures, mais elle était terminée bien avant.

Dans de simples tubes cylindriques, il est nécessaire de chauffer plus longtemps, et à 150°. Il faut compenser l'insuffisance d'étendue de la surface de contact par un accroissement de tension du gaz ammoniac.

La couche inférieure, constituée au début par du chlorure de benzyle, est composée, à la fin, par une solution aqueuse, baignant des cristaux de sel ammoniac. La couche supérieure est pâteuse. Quelquefois, elle présente une certaine fluidité; mais, si l'action (du moins celle de l'ammoniaque) a été complète, il y a prise en masse, dès qu'on ouvre le tube.

J'ai constaté que la couche aqueuse était sensiblement neutre ; l'ammoniaque avait donc été presque intégralement transformée. Quant au chlorure de benzyle, il imprègne certainement les cristaux de la couche supérieure ; il est décelé par son odeur et par le larmolement qu'il excite à un haut degré.

Traitement des couches surnageantes. — Les traitements que j'ai fait subir aux produits de cette préparation diffèrent notablement de ceux qu'on trouve indiqués.

Les masses pâteuses, étant réunies, sont lavées à l'eau et pressées dans une toile. Le liquide exprimé est environ la moitié du volume total. A la distillation, une portion passe à 170°-190°. Elle est agitée avec de l'acide chlorhydrique, il se forme deux couches ; la couche aqueuse est évaporée, sans résidu salin ; il n'y avait donc pas de benzylamines liquides. La seconde couche, qui est la plus dense, est séchée et distillée.

Elle passe, sans résidu, à 175°-180° : c'est du chlorure de benzyle.

Le résidu, d'où le chlorure de benzyle a été primitivement séparé, forme une masse cristallisée brune. Par un traitement à l'alcool, j'obtiens de magnifiques lames. Par concentration, il se forme une huile, d'où l'eau précipite des paillettes imprégnées d'un liquide sirupeux.

Nouvelle expression et nouvelle distillation. Le liquide obtenu est encore du chlorure de benzyle, sans dibenzylamine.

Le résidu définitif est noir, pâteux, complètement insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther.

Les dépôts, faciles à décolorer dans ce traitement, ont été repris par l'alcool et ont donné de magnifiques lames d'un même corps. Ce corps est très soluble dans l'éther ; il fond sans altération à 91° et, par refroidissement, se présente en aiguilles, qui s'écartent à la surface. Ce sont là

les propriétés de la tribenzylamine, établies par Cannizzaro et Limpricht.

A l'analyse, 0^{gr}, 548 ont dégagé :

Azote..... 23^{cc}, 25

mesurés à 17° sous la pression corrigée de 762^{mm}.

Ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Az.	4,93	4,88

Les dépôts solides, recueillis en dernier lieu et difficiles à laver à l'alcool, ont été digérés dans l'éther, jusqu'à décoloration complète. Le résidu blanc était principalement du chlorhydrate de tribenzylamine. L'étude de ce sel sera développée dans la troisième Partie de mon travail.

Le résidu noir et visqueux, que l'on trouve à la fin du traitement, est difficile à étudier. Bouilli avec de la potasse, il ne donne que quelques vapeurs alcalines; bien lavé à l'alcool bouillant, il ne précipite que lentement par l'azotate d'argent alcoolique. A la distillation sèche, il fond et donne une benzylamine liquide avec du chlorure de benzyle.

Traitement des couches aqueuses retirées des matras.

— Elles ont été additionnées des eaux de lavage des couches surnageantes, et distillées. Le liquide recueilli, légèrement alcalin, a été additionné d'acide chlorhydrique et a donné un faible résidu, composé presque uniquement de sel ammoniac. L'évaporation de la partie non distillée a fourni une quantité considérable de sel ammoniac. L'alcool en a extrait 0^{gr}, 1 de sel pailleté.

Ainsi, les chlorhydrates de di- et de monobenzylamine faisaient presque complètement défaut. Ils avaient été presque entièrement transformés, au moment où l'ammoniaque est épuisée.

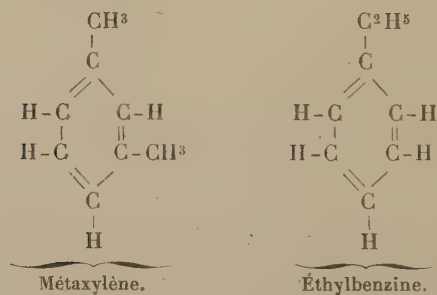
La tribenzylamine réagit, à la fin, sur le chlorure de benzyne, en se reproduisant à l'état de sel. Il est certain que le chlorhydrate de tribenzylamine ne peut, en présence de l'ammoniaque, subsister de préférence à ceux des deux autres benzylamines. Il reste tel, lorsqu'il n'y a plus de base capable de le décomposer.

A l'étude des benzylamines je désirais ajouter celle de leurs homologues, qui n'avait pas encore été faite.

Le xylène, qui est l'homologue supérieur du toluène, existe, comme on sait, sous trois modifications. Je choisis le métaxylène, qu'il est particulièrement facile d'avoir à l'état de pureté parfaite.

Les trois xylènes ou diméthylbenzines $C^6H^4(CH^3)^2$ ont pour isomère l'éthylbenzine $C^6H^5(C^2H^5)$. Mes recherches se portèrent aussi sur ce carbure.

J'étais ainsi conduit à reconnaître les différences que pouvait produire, dans la formation des amines, ce cas intéressant d'isomérisie :



MÉTATOLYLAMINES.

Le métaxylène pur bout à 137° , l'orthoxylène à 140° - 141° , le paraxylène à 136° - 137° .

On sépare les trois carbures, dans l'industrie, par des

rectificateurs puissants; mais, pour obtenir une séparation complète, il faut recourir à des procédés chimiques. Celui de Gundelach permet d'obtenir le métaxylène parfaitement pur. Il consiste à faire bouillir le mélange des xylènes avec de l'acide nitrique. Le métaxylène résiste et se trouve seul non transformé. Le produit dont je me suis servi avait été purifié par le procédé de Gundelach. Son point d'ébullition reste fixe à 137° .

Préparation du chlorure de métatolyle. — MM. Grimaux et Lauth ont réussi à introduire un atome de chlore dans l'un des radicaux méthyle du métaxylène. Ils ont ainsi obtenu l'éther chlorhydrique de l'alcool métatolyle, ou chlorure de métatolyle. Cette préparation correspond parfaitement à celle du chlorure de benzyle et se fait de la même manière; mais on conçoit qu'il est plus difficile de régler le courant de chlore, et qu'on ne peut guère empêcher que l'action n'atteigne le second méthyle; aussi le rendement est-il moins bon. Le chlorure de métatolyle est purifié par rectification.

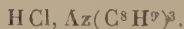
Préparation des métatolylamines par le chlorure de métatolyle et l'ammoniaque aqueuse en proportion équimoléculaire. — Je chauffe pendant dix heures à une température croissant de 100° à 150° . L'action me paraît presque aussi énergique que celle du chlorure de benzyle. Il y a deux couches, l'une aqueuse, incolore, remplie à froid de sel ammoniac; l'autre rouge, qui reste fluide, même à l'air. La couche supérieure est lavée à l'eau, où elle est complètement insoluble, et à l'alcool, qui en dissout un peu (¹). Elle est ensuite distillée. Il passe d'abord, vers 180° - 195° , un liquide riche en chlorure de métato-

(¹) La trimétatolylamine est un liquide à peu près insoluble dans l'alcool; quand elle est mélangée de chlorure de métatolyle, elle est en partie entraînée, avec ce chlorure, dans l'alcool, et une portion du chlorure reste avec la base non dissoute. Il y a partage entre les dissolvants.

lyle. Puis la température s'élève brusquement au delà de 250° , et le liquide restant dans la cornue brunit. En laissant refroidir, il ne se forme aucun dépôt. La matière est alors additionnée d'acide chlorhydrique fort; elle devient pâteuse; puis, quand la quantité d'acide est suffisante, elle se prend en mamelons très durs, et l'échauffement qui se produit est considérable. Le nouveau sel est presque insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. En effectuant la dissolution de la masse, il reste quelques globules liquides, qui disparaissent par addition d'acide chlorhydrique.

C'était une portion de la base.

En portant l'alcool au volume convenable, on obtient de belles aiguilles déliées, disposées comme les rayons d'une sphère. Par concentration et refroidissement, il se forme de nouvelles aiguilles, semblables aux premières. Les dernières portions se présentent en mamelons peu nets. L'analyse accuse cependant une composition très voisine de celle des aiguilles. En redissolvant les mamelons, je m'aperçus qu'il se formait des gouttelettes huileuses, et que la cristallisation devenait de plus en plus confuse. J'étais en présence du phénomène de dissociation que j'avais déjà rencontré, dans l'eau, avec le chlorhydrate de tribenzylamine, et il se révélait ici, grâce à l'insolubilité de la base dans l'alcool. J'ajoutai un peu d'acide chlorhydrique : les gouttelettes huileuses disparurent, et, par refroidissement, il se déposa de magnifiques aiguilles, groupées en sphères. Le traitement qui vient d'être décrit ne m'avait donc fourni qu'une substance, qui était du chlorhydrate de trimétatolylamine



Pour en faire l'analyse, je tentai d'abord de dissoudre une prise d'essai dans l'eau; mais la solubilité est beaucoup plus faible que celle du chlorhydrate de tribenzyl-

amine; et, malgré l'addition d'un peu d'acide nitrique, je ne pus effectuer complètement la dissolution.

Une nouvelle prise d'essai fut alors dissoute dans l'alcool et additionnée d'une solution alcoolique d'azotate d'argent. En recueillant le chlorure argentique, je lavais continuellement le filtre, à l'alcool bouillant, pour empêcher l'azotate de trimétatolylamine de cristalliser.

Toutes ces précautions étant prises, 0^{gr}, 303 de chlorhydrate de trimétatolylamine ont donné :

Chlorure d'argent..... 0^{gr}, 118

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Cl.....	9,62	9,71

Ainsi la liqueur surnageante, qui s'était formée pendant la préparation, était essentiellement constituée par du chlorure de métatolyle et de la trimétatolylamine.

La couche aqueuse, évaporée, laissa un résidu abondant de sel ammoniac, avec un autre sel, un peu coloré. Pour recueillir ce sel, on ne pouvait employer l'alcool, où il est très peu soluble; mais, en reprenant le résidu par l'eau, le chlorhydrate d'ammoniaque se dissout aisément, et l'autre chlorhydrate reste. Ce dernier corps est d'ailleurs en très petite quantité.

Préparation des métatolylamines par le chlorure de métatolyle et l'ammoniaque en solution alcoolique. — On sait que le chlorure de benzyle agit, à froid, sur l'ammoniaque en solution alcoolique, et qu'en peu de temps il se dépose de belles lames de tribenzylamine. J'ai voulu faire une expérience comparative avec le chlorure de métatolyle, et en maintenant d'ailleurs la règle de la proportion équimoléculaire.

Le chlorure de métatolyle et l'alcool ammoniacal se mélangent parfaitement. L'action commence à froid et se

poursuit avec rapidité. Le sel ammoniac déposé est d'abord très abondant. Il semble imprégné de gouttelettes huileuses. Si l'on retourne le tube, ces gouttelettes traversent la liqueur alcoolique et forment, au fond, une petite couche. C'est de la trimétatolylamine. On voit de nouvelles gouttelettes se former au sein de l'alcool et grossir la couche dense. Au bout de quelques jours, le titrage montre que l'ammoniaque est épuisée. La couche dense est recueillie et additionnée d'acide chlorhydrique.

Il se produit immédiatement des mamelons très blancs, qui forment bientôt une masse solide. Le corps est directement plus beau que lorsque la préparation a été faite avec le concours de la chaleur. Repris par l'alcool, il donne les belles aiguilles rayonnées de chlorhydrate de trimétatolylamine. L'analogie avec les benzylamines est parfaite.

STYROLYLAMINES.

J'ai préparé l'éthylbenzine, qui devait me servir de point de départ, par la méthode générale de synthèse ⁽¹⁾ de MM. Friedel et Crafts, en traitant la benzine par le bromure d'éthyle, en présence du chlorure d'aluminium.

J'ai ensuite fait passer un courant de chlore dans la vapeur de l'éthylbenzine bouillante, et j'ai purifié le chlorure de styrolyle, par distillation.

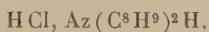
Préparation des styrolylamines par le chlorure de styrolyle et l'ammoniaque aqueuse en proportion équimoléculaire. — Dans une première opération, j'ai chauffé à 150°-160°. Après trois heures, j'ai constaté que l'ordre des couches était interverti, le mélange d'amines et d'éther ⁽²⁾ étant devenu plus léger que l'eau. Je main-

⁽¹⁾ Sur une nouvelle méthode générale de synthèse des combinaisons aromatiques, par MM. C. Friedel et J.-M. Crafts (*Annales de Chimie et de Physique*, (6), t. I, p. 449; 1884).

⁽²⁾ Et de styrolène, comme je l'ai reconnu plus tard.

tins la température pendant huit heures. La couche aqueuse était complètement remplie à froid de sel ammoniac. La couche surnageante, rouge, différait peu du volume primitif du chlorure de styrolyle. Cette couche est miscible à l'alcool, contrairement à ce qui arrive pour les métatolylamines. Elle a été lavée à l'eau, séchée et distillée.

La première moitié passe de 140°-155°, elle est surtout composée de styrolène; la seconde moitié est formée essentiellement de chlorure de styrolyle et de distyrolylamine. Additionnée d'acide chlorhydrique, elle donne une masse pâteuse, qui, épuisée par l'eau, fournit des paillettes convenables pour l'analyse. Cette substance est du chlorhydrate de distyrolylamine



0^{gr}, 257 ont donné

Chlorure d'argent..... 0^{gr}, 140

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Cl.....	13,36	13,57

La couche aqueuse retirée du matras a été évaporée; il y a eu un abondant résidu de sel ammoniac, d'où l'eau a extrait un peu de chlorhydrate peu soluble.

Préparation des styrolylamines, par le chlorure de styrolyle et l'ammoniaque alcoolique en proportion équimoléculaire. — L'action ne commence pas à froid, contrairement à ce qui arrive avec le chlorure de métatolyle. En chauffant à 150°, l'opération s'effectue rapidement. On voit un abondant dépôt de sel ammoniac, mais il n'y a pas formation d'une couche insoluble. Dès qu'on verse de l'eau, il se produit une émulsion. Par addition d'un volume d'eau suffisant, la couche surnageante acquiert un volume qu'elle conserve définitivement. Elle est alors

à peu près égale au volume primitif du chlorure de styrolyle.

Elle est séparée, lavée, séchée et distillée.

La température reste longtemps voisine de 145° , qui est le point d'ébullition du styrolène. En forçant le feu, l'ébullition devient extrêmement vive, et la température s'élève à 200° - 220° . Les deux premières portions, ainsi recueillies, sont lavées séparément à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau. Additionnées de brome, elles l'absorbent instantanément. Par évaporation spontanée, il se dépose de belles lames éclatantes de bromure de styrolène.

La portion non distillée, additionnée d'acide chlorhydrique fort, donne immédiatement une masse blanche, qui est reprise par l'eau, et fournit les paillettes de chlorhydrate de distyrolylamine.

L'analogie avec l'opération en liqueur aqueuse est complète, et, s'il y a une légère nuance, c'est dans la beauté immédiate des produits.

On voit les différences qu'entraîne l'isomérisie de la diméthylbenzine et de l'éthylbenzine : d'une part, les amines se forment à froid rapidement en liqueur alcoolique ; d'autre part, elles prennent naissance à chaud. L'action du chlorure de métatolyle conduit à la base tertiaire, et celle du chlorure de styrolyle, à la base secondaire.

Les métatolylamines se rapprochent beaucoup plus des benzylamines, qui sont leurs homologues, que des styrolylamines, qui sont leurs isomères.

Si l'on cherche des points de comparaison dans la série grasse, on trouve que les benzylamines et les métatolylamines ont de grandes analogies avec les amylamines ; et les styrolylamines, avec les caprylamines. Le styrolène, comme le caprylène, se forme en abondance et devient le produit dominant.

DEUXIÈME PARTIE.

SÉPARATION DES AMINES.

Il n'est guère de question qui ait exercé à un plus haut point la sagacité des chimistes. Les procédés qu'ils ont employés sont très divers.

Carey-Lea, après avoir préparé les méthylamines par l'azotate de méthyle et l'ammoniaque aqueuse, isole la monométhylamine à l'état d'oxalate ⁽¹⁾.

Le même chimiste a traité un mélange de mono- et de diéthylamine par l'acide picrique, et a séparé les deux picrates, par cristallisation ⁽²⁾.

Il a traité également, par l'acide picrique, un mélange des trois éthylamines. Le picrate de diéthylamine se dépose sous forme d'huile; les deux autres cristallisent ensemble et sont décomposés par la potasse. La mono- et la triéthylamine sont recueillies dans l'eau, et la solution est agitée avec de l'éther, qui enlève la triéthylamine ⁽³⁾.

Limpricht a séparé les benzylamines à l'état de chlorhydrates ⁽⁴⁾.

Cannizzaro, avant Limpricht, avait isolé la tribenzylamine en nature, et la monobenzylamine, à l'état de carbonate ⁽⁵⁾.

Tout récemment, M. Vincent a séparé la dipropyl-

⁽¹⁾ *Chemical News*, t. VI, p. 66. — *Répertoire de Chimie pure*, p. 145; 1862.

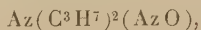
⁽²⁾ *Chemical News*, mars et août 1862. — *Répertoire de Chimie pure*, p. 238; 1862.

⁽³⁾ *Chemical News*, août 1862. — *Répertoire de Chimie pure*, p. 446; 1862.

⁽⁴⁾ *Zeitschr. für Chem.*, nouvelle série, t. III, p. 449 (*Bulletin de la Société chimique*, t. VIII, p. 36; 1884).

⁽⁵⁾ *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LX, p. 1207.

amine de la tripropylamine, en amenant la première à l'état de nitrosodipropylamine,

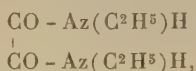


et transformant l'autre en sulfate ⁽¹⁾.

Le plus remarquable de tous les procédés de séparation des amines est celui qu'imagina Hofmann ⁽²⁾, et que perfectionnèrent ensuite MM. Du villier et Buisine ⁽³⁾.

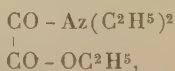
Procédé d'Hofmann. — Hofmann traita un mélange d'éthylamines sèches par l'éther oxalique.

La monoéthylamine passa à l'état de diéthyloxamide



corps cristallisé.

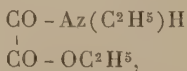
La diéthylamine, à l'état d'éther diéthyloxamique



bouillant à 260°.

La triéthylamine resta inaltérée, et, comme elle bout à 91°, il fut facile de la séparer par distillation.

Expériences qui montrèrent les imperfections du procédé d'Hofmann. — Wallach et Weist montrèrent que la monéthylamine est susceptible, quand elle est anhydre, de donner l'éther oxamique



en même temps que la diéthyloxamide.

Il y a donc, dans le traitement d'Hofmann, deux éthers oxamiques mélangés, et, comme leurs points d'ébullition

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIII, p. 208.

(2) *Proceedings of the Royal Society*, t. XI, p. 66, n° 42, novembre 1860.

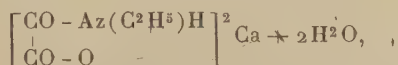
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, (5), t. XXIII, p. 289; 1881.

sont élevés et très voisins, il est difficile de les séparer par distillation.

Wallach et Weist proposèrent de traiter les deux éthers par l'eau froide, qui dissout le monoéthylloxamate d'éthyle seul.

Le fait de la formation des deux éthers oxamiques avait déjà été mis en évidence par une expérience de Heintz ⁽¹⁾.

En traitant par l'eau chaude la liqueur qui restait après le départ de la triéthylamine, il constata qu'elle s'acidifiait. Il la satura par un lait de chaux et obtint deux sels : le monoéthylloxamate de calcium hydraté



et le diéthylloxamate $\left[\begin{array}{c} \text{CO} - \text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)_2 \\ \text{CO} - \text{O} \end{array} \right]^2 \text{Ca}.$

Procédé d'Hofmann perfectionné par MM. Duvillier et Buisine. — MM. Duvillier et Buisine se fondèrent sur l'expérience de Heintz pour séparer complètement les bases qui, dans le traitement d'Hofmann, sont amenées à l'état d'éthers oxamiques.

Ils mirent en outre à profit les observations de Wallach et Boehringer sur les conditions les plus favorables à la production des oxamides. Elles doivent être préparées en présence de l'eau, et à basse température.

MM. Duvillier et Buisine ont appliqué leur procédé à un mélange de plusieurs séries d'amines, et ont indiqué, dans tous leurs détails, les traitements à effectuer ⁽²⁾.

La règle qu'ils ont tracée peut s'énoncer ainsi :

1° Verser de l'éther oxalique dans une solution aqueuse riche en amines primaires, pour former les oxamides.

⁽¹⁾ *Annalen der Chemie*, t. CXXVII, p. 46; 1863.

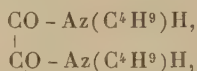
⁽²⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, (5), t. XXIII, p. 289; 1881.

2° Verser un mélange d'amines *anhydres* pauvre en bases primaires, dans l'éther oxalique, pour former les éthers oxamiques.

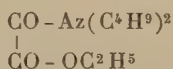
3° Séparer les bases tertiaires par distillation, et transformer les éthers oxamiques en oxamates de calcium, qui seront séparés par cristallisation.

Application, par Reimer, du procédé d'Hofmann à la séparation des isobutylamines. — Reimer a d'abord fractionné les isobutylamines par distillation, et, pour les séparer d'une manière plus parfaite, il a appliqué le procédé d'Hofmann, tel qu'il avait été donné.

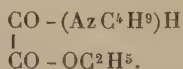
Il isola la monoisobutylamine à l'état d'oxamide



ce qui était très facile; mais il ne soupçonna pas que l'éther diisobutyloxamique



fût mélangé d'éther monoisobutyloxamique



Il indiqua que la diisobutylamine, mise en liberté par l'action de la potasse, bouillait à 122°-125°. J'ai lieu de croire que cette température se rapporte à un mélange d'isobutylamines secondaire et primaire; car, en décomposant par la potasse du chlorhydrate de diisobutylamine pur, j'ai obtenu un liquide distillant, jusqu'à la dernière goutte, à 137°.

Application du procédé de MM. Duvillier et Buisine à la série isobutylique. — *Diisobutyloxamide.* — En

exposant la préparation des isobutylamines et les premiers traitements qui l'ont suivie, j'ai indiqué que la couche aqueuse avait été évaporée; le sel ammoniac, presque entièrement éliminé par l'alcool; et le résidu soluble, décomposé par la potasse.

Les bases avaient été recueillies dans l'eau, la majeure partie s'était dissoute et se composait de monoisobutylamine. La liqueur aqueuse était donc dans les conditions favorables à la production de l'oxamide isobutylique.

Après addition d'une quantité convenable d'éther oxalique, il se forma, par agitation, des lames aciculaires et des flocons déliés, qui ont nagé à la surface. Les cristaux, recueillis sur un filtre, se sont agglutinés en séchant. L'eau bouillante n'en a presque pas dissous; la petite quantité entrée en solution s'est déposée, par refroidissement, en légers flocons. L'évaporation à sec de la liqueur n'a pas fourni de résidu sensible. La diisobutyloxamide peut donc être considérée comme insoluble dans l'eau, mais seulement quand elle est déjà à l'état cristallisé. Au moment où elle se forme, il arrive, comme aux autres oxamides, qu'une certaine portion reste dissoute, et se présente avec une consistance sirupeuse, après évaporation, même spontanée. Je reviendrai plus tard sur cette circonstance.

La diisobutyloxamide est facilement soluble dans l'alcool, où elle cristallise en fines et longues aiguilles entrelacées, très brillantes, rigides d'aspect et cependant onctueuses au toucher.

Ces aiguilles fondent à 167° sans altération. Une partie se sublime en aiguilles semblables aux premières.

A l'analyse :

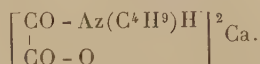
I. $0^{\text{gr}}, 500$ ont dégagé $63^{\text{cc}}, 5$ d'azote mesurés à 25° sous la pression corrigée de 759^{mm} .

II. $0^{\text{gr}}, 300$ ont produit $0^{\text{gr}}, 657$ d'acide carbonique et $0^{\text{gr}}, 277$ d'eau.

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie
C ¹⁰	59,72	60,00
H ²⁰	10,26	10,00
Az ²	14,13	14,00
O ²	»	16,00
		<u>100,00</u>

Monoisobutyloxamate de calcium :



Après la préparation des isobutylamines par l'ammoniaque aqueuse, la base primaire, retirée de son chlorhydrate, avait été entièrement recueillie dans l'eau. Mais j'avais fait aussi une autre préparation, en me servant d'ammoniaque dissoute dans l'alcool isobutylique. J'avais séparé le sel ammoniac et saturé la liqueur par une *grande quantité* d'acide chlorhydrique. Le résidu salin sirupeux avait été traité par la potasse. Une couche surnageante s'était formée aussitôt, contenant les trois isobutylamines. Cette couche fut séchée et rectifiée. La première portion était très riche en monoisobutylamine, et très propre à fournir, soit l'oxamide, soit l'éther oxamique, de cette base.

J'ajoutai d'abord une quantité d'éther oxalique correspondant à la formation de l'oxamide. Je constatai un échauffement très sensible, mais sans voir de dépôt cristallin. J'ajoutai alors une quantité d'éther oxalique égale à la première, de manière que la dose correspondît à la formation de l'éther oxamique.

J'ai chauffé à reflux pendant plusieurs heures pour terminer la réaction, Hofmann ayant indiqué qu'elle n'est pas complète à froid dans un cas analogue ⁽¹⁾.

Dans le but de chasser les bases non combinées, j'ai dis-

(1) Action de l'éther oxalique sur la diéthylamine.

tillé une première fois directement jusqu'à ce que la température se fixât à 160°. J'ai ensuite ajouté de l'alcool et distillé de nouveau. Le liquide recueilli n'était plus alcalin.

Le résidu huileux de la distillation a été versé dans de l'eau chauffée modérément, et saponifié par un lait de chaux. La liqueur a été filtrée, et concentrée au bain-marie. Il s'est formé, à la surface, des cristaux peu nets, anastomosés comme les nervures d'une feuille. A la fin, il s'est déposé un corps d'aspect différent. Les premiers dépôts, repris par un grand volume d'alcool bouillant, ont fourni de fines aiguilles très nettes, courtes, un peu mates, qui étaient du monoisobutyloxamate de calcium anhydre. A l'analyse :

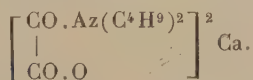
I. 0^{gr},518 ont dégagé 41^{cc},5 d'azote mesurés à 27° sous la pression corrigée de 754^{mm},3.

II. 0^{gr},580 ont été transformés en 0^{gr},239 de sulfate de calcium.

Ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Az ²	8,77	8,53
Ca	12,11	12,19

Disobutyloxamate de calcium.



La seconde fraction des isobutylamines était riche en base secondaire. Elle fut additionnée d'une quantité convenable d'éther oxalique, et soumise à la série de traitements qui viennent d'être décrits. Il se dépose à chaud, en liqueur aqueuse, des réseaux de monoisobutyloxamate de calcium, et par refroidissement un nouveau corps, ayant l'aspect de choux-fleurs. La séparation fut complétée par cristallisation dans l'alcool. Le monoisobutyloxamate se dépose d'abord, en aiguilles courtes. Après

concentration, on voit se former, au fond du vase, des bâtonnets renflés aux deux bouts. Repris par de l'alcool neuf, ils se transforment en longues aiguilles flexibles et sòyeuses, qui sont du diisobutyloxamate de calcium anhydre. A l'analyse :

I. 0^{gr}, 472 ont dégagé 27^{cc}, 5 d'azote mesurés à 26° sous la pression corrigée de 759^{mm}, 5.

II. 0^{gr}, 506 ont été transformés en 0^{gr}, 156 de sulfate de calcium.

Ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Az ²	6,45	6,45
Ca	9,09	9,06

Les deux isobutyloxamates de calcium n'avaient pas encore été préparés.

Leur séparation, à l'aide de l'eau et de l'alcool, est très facile. Celui qui correspond à la base primaire est le moins soluble, suivant une loi déjà observée dans les séries méthylque et éthylique.

Après avoir éliminé le calcium par l'acide oxalique, on peut avoir les bases pures, à l'aide de la potasse.

Mais ce procédé de séparation n'est pas avantageux, parce que le rendement en isobutyloxamates est faible.

Résultats obtenus en essayant d'éliminer par distillation les bases non transformées par l'éther oxalique. — Il existe une difficulté qui tient à la haute température d'ébullition de la triisobutylamine.

Hofmann, en traitant par l'éther oxalique les trois méthylamines et les trois éthylamines, a pu facilement séparer par distillation, d'une part, la triméthylamine qui bout à 9° et, d'autre part, la triéthylamine qui bout à 91°; mais il n'est pas aussi aisé de chasser la triisobutylamine qui bout à 186°.

Dans le but de favoriser le départ de cette base, j'ai additionné d'alcool l'éther diisobutyloxamique brut. La

distillation commença à 80° et s'arrêta à 160°. Le liquide recueilli avait une certaine alcalinité.

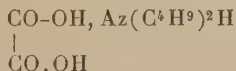
Une nouvelle addition d'alcool, suivie de distillation, donna un liquide moins alcalin. Le produit d'une troisième distillation fut sensiblement neutre.

Les liqueurs alcalines, réunies, furent additionnées d'acide chlorhydrique, et évaporées.

Il y eut un résidu brun, pâteux, que j'ai lavé à l'éther et à l'alcool. La matière, parfaitement décolorée, était alors peu soluble dans l'alcool et dans l'eau. Elle a cristallisé, dans l'alcool, en magnifiques paillettes rectangulaires, du plus vif éclat.

Une solution de ces paillettes, additionnée de nitrate d'argent, a donné un précipité non cailleboté, et ressemblant à l'oxalate argentique.

L'analyse a montré que le nouveau corps pailleté était, contre toute prévision, de l'oxalate acide de diisobutylamine



I. 0^{gr},5525 transformés en oxalate, puis en sulfate de calcium, ont donné un poids de 0^{gr},343.

II. 0^{gr},469 ont dégagé 27^{cc},5 d'azote mesurés à 27°, sous la pression corrigée de 758^{mm}.

III. 0^{gr},300 ont produit 0^{gr},600 d'acide carbonique et 0^{gr},269 d'eau.

Ce qui correspond, en centièmes, à :

	Expérience.	Théorie.
I. $\left\{ \begin{array}{c} \text{CO.OH} \\ \\ \text{CO.OH} \end{array} \right\} \dots$	41,08	41,09
II. Az.....	6,45	6,39
III. $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}^{10} \\ \text{H}^{21} \end{array} \right\} \dots$	54,54 9,96	54,80 9,59

La liqueur de lavage de l'oxalate de diisobutylamine, ayant été concentrée, abandonna de nouvelles portions du même corps, par lavage à l'éther et à l'alcool.

Le traitement a été poussé jusqu'au bout, et le *produit cristallisé* a toujours été le même.

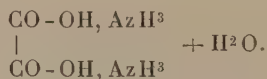
J'ai constaté directement, par l'expérience, que la diisobutylamine pure, additionnée d'une quantité convenable d'éther oxalique et d'un peu d'acide chlorhydrique, se transformait, par évaporation au bain-marie, en oxalate acide de diisobutylamine, bien cristallisé et parfaitement incolore. Le produit sirupeux, qui accompagnait ce corps dans l'opération précédemment décrite, était du chlorhydrate de triisobutylamine, qui refuse de cristalliser quand on le concentre, et disparaît peu à peu, au bout de plusieurs jours.

Il résulte de toutes ces observations qu'en voulant éliminer, par distillation, la triisobutylamine, on chasse, en même temps, une partie de la diisobutylamine, transformée, ou non, par l'éther oxalique.

La triisobutylamine ne peut être séparée de ce mélange par l'acide chlorhydrique. Mais l'oxalate acide de diisobutylamine, qui se forme dans ces conditions, et qui possède une solubilité si faible, indique le nouveau procédé à suivre.

Traitement des eaux mères de la diisobutyloxamide.
— J'ai indiqué, plus haut, que j'avais formé la diisobutyloxamide en liqueur aqueuse. L'eau mère était un peu alcaline. Je la neutralisai par l'acide chlorhydrique, et évaporai au bain-marie.

J'ai obtenu ainsi une masse gélatineuse, parfaitement blanche. Je l'ai reprise par un volume suffisant d'alcool. Il resta une poudre fine, qui refusa de se dissoudre ; en laissant refroidir, il s'en précipita un peu. Cette substance fut reconnue, à l'analyse, pour de l'oxalate neutre d'ammoniaque hydraté :



I. 0^{gr},3045 exposés à l'étuve à 110° ont perdu 0^{gr},0385, ce qui correspond à 12,66 pour 100 d'eau de cristallisation. Le calcul indique 12,67 pour 100.

II. 0^{gr},266 de la substance déshydratée ont dégagé, par l'action de la soude, une quantité d'ammoniaque correspondant à 0^{gr},21 d'acide sulfurique.

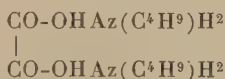
III. 0^{gr},265 de la substance déshydratée, étant transformés en oxalate, puis en sulfate de calcium, ont donné un poids de 0^{gr},290.

Ce qui correspond, en centièmes, à :

	Expérience.	Théorie.
(AzH ³) ²	27,38	27,41
(CO.OH) ²	72,41	72,58

La quantité d'oxalate d'ammoniaque était très petite, et sa présence s'explique très bien par l'hydratation de l'oxamide, sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

La liqueur alcoolique, d'où s'était déposé l'oxalate d'ammoniaque, étant filtrée encore chaude, il se forma de grandes et larges lames, qui furent reconnues, à l'analyse, pour de l'oxalate neutre de monoisobutylamine anhydre



I. 0^{gr},646, transformés en oxalate, puis en sulfate de calcium, ont fourni un poids de 0^{gr},373.

II. 0^{gr},389 ont dégagé 42^{cc} d'azote, mesurés à 22°, sous la pression corrigée de 758^{mm}.

III. 0^{gr},300 ont produit 0^{gr},557 d'acide carbonique et 0^{gr},500 d'eau.

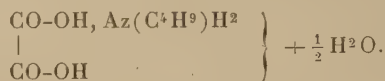
Ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
I. $\left\{ \begin{array}{c} \text{CO-OH} \\ \\ \text{CO-OH} \end{array} \right\} \dots$	38,20	38,13
II. Az ²	12,02	11,86
III. $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}^{10} \\ \text{H}^{24} \end{array} \right\} \dots$	50,64 10,59	50,84 10,17

L'oxalate neutre de monoisobutylamine, obtenu ainsi, était en plus grande quantité que la diisobutyloxamide recueillie d'abord. Il résulte de la transformation de l'oxamide dissoute, et l'on voit qu'il importe, pour avoir l'oxamide, d'opérer en solution concentrée.

La liqueur alcoolique, par plusieurs concentrations, donna encore des dépôts d'oxalate neutre de mono-isobutylamine, puis de nouveaux cristaux, en fines aiguilles, d'un éclat modéré.

Ces aiguilles furent reconnues, à l'analyse, pour de l'oxalate acide de monoisobutylamine hydraté.



I. 0^{gr},483, exposés à l'étuve à 110°, ont perdu 0^{gr},025 d'eau, ce qui correspond à 5,18 pour 100 d'eau de cristallisation; le calcul indique 5,23 pour 100.

II. 0^{gr},197 de la substance déshydratée, convertis en oxalate, puis en sulfate de calcium, ont donné un poids de 0^{gr},165.

III. 0^{gr},260 de la substance déshydratée ont dégagé 20° d'azote, mesurés à 23°, sous la pression corrigée de 761^{mm}.

IV. 0^{gr},458 de la substance déshydratée ont produit 0^{gr},739 d'acide carbonique et 0^{gr},345 d'eau.

Ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
II. $\left\{ \begin{array}{c} \text{CO-OH} \\ \\ \text{CO-OH} \end{array} \right\} \dots$	55,08	55,21
III. Az.....	8,68	8,58
IV. $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}^5..... \\ \text{H}^{13}..... \end{array} \right.$	43,99 8,36	44,16 7,98

La liqueur alcoolique abandonna plusieurs dépôts semblables d'oxalate acide de monoisobutylamine.

En dernier lieu, il se forma, en même temps, des pail-

lettes d'oxalate acide de diisobutylamine, reconnaissables à leur forme et à leur éclat. En reprenant la matière par de l'alcool neuf, l'oxalate acide de diisobutylamine, qui était le moins abondant, mais le plus insoluble, cristallisa à l'état de pureté. L'oxalate acide de monoisobutylamine se déposa ensuite, mais mélangé de quelques paillettes brillantes de l'autre oxalate.

La quantité de ce dernier dépôt était d'ailleurs très petite, et il n'y avait plus intérêt à en retirer les bases.

Il ressort de cet exposé qu'en traitant la solution aqueuse d'isobutylamines *directement* par l'acide oxalique, on aurait séparé, dans d'excellentes conditions, la base primaire de la secondaire.

Le même acide peut très bien servir à purifier la triisobutylamine, mélangée d'un peu de diisobutylamine. Je l'ai employé en solution alcoolique très concentrée.

Il se forma un précipité en grains, qui augmenta par addition d'un grand volume d'éther. Ce précipité était de l'oxalate acide de diisobutylamine. Quant à l'oxalate de triisobutylamine, il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Je l'ai décomposé par la potasse, puis j'ai formé le chlorhydrate et le chloroplatinate de triisobutylamine. Obtenu en liqueur aqueuse très concentrée, ce chloroplatinate se précipite presque entièrement. La masse cristalline, broyée, a été analysée et reconnue parfaitement pure. L'eau de lavage étherée a été évaporée à sec ; le résidu, lavé à l'éther, était encore pur ; la nouvelle eau de lavage a encore été évaporée, mais le nouveau résidu, formé presque uniquement de chlorure de platine, s'est rapidement dissous, quand je l'ai repris par l'éther.

La diisobutylamine se différencie nettement des deux autres isobutylamines par son oxalate acide. Dès qu'on verse, dans la diisobutylamine, de l'acide oxalique dissous

dans l'eau ou dans l'alcool, il se forme un précipité en grains très abondant, qui, redissous à l'ébullition, se présente en belles paillettes rectangulaires. Ces paillettes, déposées dans l'alcool, ont le plus vif éclat ; mais l'évaporation de la liqueur *alcoolique* donne, à la fin, un composé très abondant aussi, qui promet d'être le type d'une nouvelle famille de corps. J'en ferai l'étude dans un autre Mémoire.

Dans leur travail sur la séparation des ammoniacales composées, MM. Duvillier et Buisine avaient recueilli une grande quantité d'oxalate acide de diéthylamine, en faisant bouillir avec un grand volume d'eau la liqueur qui contenait l'éther diéthylloxamique.

J'ai reconnu que l'oxalate acide de monoéthylamine cristallisait également très bien, et était peu soluble.

L'oxalate de triéthylamine cristallise assez facilement, et il est beaucoup plus soluble que les deux autres.

Dans la recherche de petites quantités d'éthylamines libres, j'ai traité la liqueur aqueuse par l'éther oxalique. J'ai recueilli un précipité d'oxamide ordinaire, et il est resté un résidu sirupeux. Je l'ai additionné d'acide chlorhydrique, et j'ai évaporé.

Toute trace de matière sirupeuse avait disparu et, par un traitement à l'alcool, j'ai séparé, avec la plus grande facilité, l'oxalate d'éthylamine de l'oxalate d'ammoniacal.

Il est donc quelquefois très utile de recourir à la forme des oxalates, dans le traitement des amines, et, comme on peut employer l'acide oxalique directement, on voit tout le parti qu'on peut en tirer dans certains cas. Seulement, il y a des oxalates qui cristallisent difficilement, et, parmi ceux qui sont bien cristallisés, il existe, d'une série à l'autre, des ressemblances qui peuvent les faire confondre, dans un mélange. Toute confusion est impossible, au contraire, quand on traite, comme ont fait MM. Duvil-

lier et Buisine, un mélange de plusieurs familles d'amines par l'éther oxalique. Les oxamides entre elles, et les oxamates entre eux, présentent une gradation dans leurs solubilités, qui permet de les séparer sûrement.

Le procédé de séparation par l'éther oxalique, tel qu'il a été perfectionné par MM. Duvillier et Buisine, rend les plus grands services dans les séries méthylique et éthylique.

Il n'est pas aussi utile dans les autres séries, parce que les bases deviennent de moins en moins solubles dans l'eau, et de plus en plus aptes à être séparées par distillation.

On sait, en effet, que la cause pour laquelle Hofmann proposa l'emploi de l'éther oxalique, c'est la difficulté que la tension de vapeur des éthylamines opposait à la rectification.

Mais, pour les autres bases, la distillation a été employée avec succès.

Siersch a séparé ainsi la monoisopropylamine, bouillant à $31^{\circ},5$, et la diisopropylamine, bouillant à $83^{\circ},5$. Reimer a fractionné les isobutylamines en une portion passant avant 110° , riche en base primaire, et une portion passant de 110° - 130° , riche en base secondaire. M. Vincent, avec l'appareil Le Bel, a recueilli, d'une part, un liquide passant avant 78° , formé surtout de monopropylamine et un liquide passant de 78° à 156° , contenant de la dipropylamine avec un peu de tripropylamine.

J'ai constamment employé la distillation fractionnée dans la présente étude. Pour les hautes températures, je me suis servi de simples cornues. Il y a peu de corps qui se séparent aussi facilement. Dès lors, on conçoit que, pour achever la séparation, il peut se présenter un ou plusieurs procédés, qui, d'abord, n'auraient pas réussi.

Ainsi, quand la diisobutylamine contient une forte proportion de triisobutylamine, on obtient, en ajoutant de l'acide chlorhydrique et évaporant, une masse pâteuse, et, si l'on reprend par l'éther, le chlorhydrate de triisobutylamine se dissout, et entraîne en solution une grande partie de l'autre chlorhydrate. Au contraire, quand la diisobutylamine a été rectifiée, on obtient un chlorhydrate incolore, facile à laver à l'éther, et parfaitement pur.

De même, la tripropylamine, obtenue par rectification, contient encore un peu de dipropylamine; cependant, si l'on amène son chlorhydrate en solution aqueuse très concentrée, et qu'on verse une solution très concentrée de chlorure platinique, on obtient une masse solide (en petits cristaux) de chloroplatinate de tripropylamine pur. L'eau de lavage éthérée abandonne des cristaux du même corps. Le prix élevé du platine empêche de généraliser l'emploi de son chlorure, pour la séparation de nombreuses amines; mais on peut toujours y recourir, quand le chloroplatinate est peu soluble, pour estimer très sûrement la pureté de la base et juger des résultats d'une opération.

Dans d'autres cas, il existe des combinaisons courantes, qui peuvent être utilisées pour la séparation complète des amines, sur une grande échelle. L'isomorphisme n'est pas à redouter; la plus grande difficulté réside dans l'altération que les combinaisons des amines éprouvent souvent, pendant la concentration. Ainsi le chlorhydrate de dicaprylamine, par évaporation spontanée, cristallise en paillettes peu solubles; si, au contraire, on chauffe sa dissolution au bain-marie, on obtient un résidu sirupeux.

Lorsque les composés cristallisent bien, il est aisé de les séparer, même quand leurs solubilités sont peu différentes. Tels sont les chlorhydrates de di- et de triamylamine. Le

plus abondant se dépose d'abord, l'autre n'apparaît qu'à la fin. Leurs aspects sont nettement tranchés quand ils cristallisent dans l'eau : l'un est en paillettes anhydres ; l'autre, en aiguilles hydratées. Le travail de la séparation est simplifié souvent, par les conditions où les amines se trouvent préparées : les bases libres sont toutes séparées des bases combinées, et les bases solubles peuvent être retirées, par lavage, des bases insolubles. Dans ce dernier cas, il faut avoir égard au partage qui s'établit entre les dissolvants.

Dans les préparations comparatives faites en liqueur alcoolique, les amines libres peuvent, à un moment donné, être mises en évidence, par addition d'eau. Mais c'est aussi un moyen de les recueillir pour en faire l'étude. Avec les amines libres se trouvent, dans les conditions où j'ai opéré, l'éther qui n'a pas été transformé et un peu d'alcool correspondant. La présence de ces corps est quelquefois très gênante. Les iodures d'amylammoniums qui en sont imprégnés refusent de se dissoudre dans l'eau. Le chlorure de capryle maintient le chlorhydrate de dicaprylamine à l'état pâteux ; il est nécessaire de faire bouillir le sel avec un grand volume d'eau, et de séparer, par filtration, la couche huileuse qui se forme.

Enfin, dans le traitement des amines, on rencontre souvent un carbure diatomique (1), qui peut être ;

Soit un gaz,

Soit un liquide, bouillant à une température basse ou à une température élevée,

Soit un solide.

(1) Avec le carbure principal, il y a d'autres corps sur lesquels je reviendrai.

TROISIÈME PARTIE.

ACTION DES ÉTHERS SUR LES AMINES PURES.

J'ai expliqué, dans la première Partie de ce travail, la formation des différents produits d'une même opération, par la faculté que possèdent l'ammoniaque et les bases les moins élevées de déplacer les autres amines. C'est ce qui fait que le *sel d'ammoniaque* va en s'accumulant, et que les amines peuvent se transformer successivement, et arriver au dernier terme de la progression. Il me reste à faire voir que, dans l'action d'un éther sur une amine pure déterminée, la nouvelle amine est déplacée par la première, de telle façon que la première soit à l'état de sel, et la deuxième à l'état libre. La nouvelle amine peut se transformer à son tour, et donner naissance, selon le cas, à un sel d'ammonium quaternaire.

J'ai, en outre, à rechercher pour quelle cause, dans la préparation des amines, tantôt l'action arrive à une base quaternaire, et tantôt s'arrête à une amine tertiaire et même secondaire, alors qu'il reste encore en présence une amine libre et un éther. La limite qui s'établit est-elle analogue à celle qu'on trouve dans un grand nombre de réactions de la Chimie organique, dans l'éthérification, par exemple? Peut-on reculer cette limite par une élévation de température, par une prolongation de durée, par l'excès d'un des corps réagissants? Y a-t-il simplement un état d'équilibre que l'on peut modifier ou un obstacle absolu qu'on ne peut franchir? La production de l'isobutylène, qui fait éclater les tubes à la fin de l'opération, celle du caprylène et du styrolène, qui tiennent tant de place dans le produit final, sont-elles dues à l'influence de la chaleur et de l'eau sur l'éther seul ou à l'influence de la chaleur sur l'éther et l'amine ensemble?

Pour éclaircir tous ces points, il faut séparer les circonstances, qui se trouvent réunies dans la préparation première des amines, et étudier à part l'action des éthers sur les amines pures, dans des conditions déterminées de proportion et de température.

ÉTHYLAMINES.

Action de la triéthylamine sur le chlorure d'éthyle en proportion équimoléculaire. — Je rappellerai que dans la préparation des éthylamines ⁽¹⁾, les deux tiers du chlorure d'éthyle sont transformés à 50°, après quelques heures; en portant la température à 80° pendant douze heures, l'action ne paraît guère s'avancer, et il y a de la triéthylamine libre avec du chlorure d'éthyle. C'est ici un cas d'équilibre que l'on peut modifier par une élévation *suffisante* de la température. En effet, à 150°, le chlorure d'éthyle est épuisé, et l'on trouve une grande quantité de chlorure de tétréthylammónium.

La production de ce chlorure doit s'expliquer, selon moi, par l'*union* de la triéthylamine libre au chlorure d'éthyle.

Bien que cette *combinaison* me parût très probable, j'ai voulu l'effectuer, à part, avec de la triéthylamine et du chlorure d'éthyle en proportion équimoléculaire.

La triéthylamine était en solution alcoolique assez faible ($1^{\text{cc}} = 0^{\text{gr}}, 1$ d'acide sulfurique). Après avoir chauffé vingt-quatre heures à 150°, je trouvai $1^{\text{cc}} = 0^{\text{gr}}, 05$ d'acide sulfurique.

Je chauffai encore vingt-quatre heures à 160°, et je trouvai $1^{\text{cc}} = 0^{\text{gr}}, 03$ d'acide sulfurique.

La réaction s'accomplissait donc avec une certaine difficulté, et elle allait en se ralentissant.

Dans les expériences de Grove et de MM. Du villier et

(1) P. 27.

Buisine, sur la préparation des éthyamines en liqueur alcoolique, la température n'était que de 100° . Il est possible qu'ils aient obtenu plus de chlorure de tétréthylammonium, si la température avait été plus élevée; mais il est plus probable que tout le chlorure d'éthyle se serait épuisé, par la formation plus facile des premières bases. En solution aqueuse, au contraire, grâce à la différence des conditions physiques de l'ammoniaque et de la triéthylamine, il arrive qu'au moment où la température est suffisante pour que la triéthylamine se combine, la combinaison a lieu effectivement, et les circonstances sont les mêmes que celles de l'expérience directe.

PROPYLAMINES.

Action du chlorure de propyle sur la tripropylamine pure en proportion équimoléculaire. — A froid, on ne voit se former aucun cristal. A 150° , rien n'apparaît encore. A 170° , une petite couche brune commence à se former au fond. A 190° , cette couche occupe, après quinze heures, la moitié du volume total. La couche surnageante est parfaitement incolore. De nombreuses bulles traversent la liqueur. Après trois jours d'expériences je laisse refroidir et j'ouvre le tube. Il s'échappe un jet impétueux d'un gaz qui brûle avec une flamme très éclairante, un peu fuligineuse. C'est du propylène. Recueilli sur l'eau et agité avec du brome, il donne le bromure $C^3H^6Br^2$, qui, bien lavé et bien sec, est parfaitement limpide et incolore.

A l'analyse, $0^{\text{gr}}, 182$ ont donné

Bromure d'argent..... $0^{\text{gr}}, 338$

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Br ²	79,02	79,21

Dans le tube d'où s'est échappé le propylène, il reste un peu de tripropylamine et de chlorure de propyle, surnaissant la couche brune, qui s'est prise en une masse de belles paillettes. Ces paillettes deviennent déliquescentes aussitôt que le liquide qui les imprégnait s'est évaporé. Un traitement par la potasse (sur une partie) montre qu'elles renferment des propylamines volatiles et pas de tétrapropylammonium. En solution concentrée, elles donnent, par addition de chlorure platinique, un mélange de chloroplatinates de di- et de tripropylamine, dans lequel le premier sel domine.

Ainsi, quand on veut pousser l'action du chlorure de propyle au delà de la tripropylamine, il y a d'abord reproduction de la base, à l'état de chlorhydrate; puis, quand on élève encore la température, rétrogradation vers la dipropylamine.

Le chlorhydrate de tripropylamine, formé à 170°, subsiste, en partie du moins, à 190°; le chlorhydrate de dipropylamine, qui apparaît plus tard, semble se former surtout aux dépens de la tripropylamine et du chlorure de propyle en présence.

Action de l'iodure de propyle sur la triisopropylamine pure en proportion équimoléculaire. — Au bout de douze heures à froid, toute la colonne liquide est traversée par des lames. A 80°, les cristaux ne paraissent guère augmenter. A 105°, la réaction s'avive; à 120°, elle devient très rapide. Le liquide paraît transformé complètement en aiguilles serrées. Elles sont parfaitement incolores. A l'ouverture du tube, il n'y a pas de jet gazeux; mais les aiguilles, étant pressées, abandonnent un liquide. La réaction n'est accomplie qu'à moitié. En maintenant la température, elle refuse d'aller plus loin. A 150°-160°, elle se complète; quelques points rouges apparaissent: c'est le signe d'une altération. L'expérience a duré six heures. Le tube étant ouvert, il s'échappe un peu de propylène,

reconnaissable à sa flamme et à son odeur. Le produit solide est presque absolument sec; je le dissous dans un peu d'eau chaude, et j'ajoute un excès de potasse. Quelques gouttelettes huileuses se séparent, et la liqueur se prend en masse : c'est l'iodure de tétrapropylammonium qui se dépose.

Cette expérience directe montre pourquoi l'iodure de propyle, avec l'ammoniaque aqueuse, permet d'arriver à la base quaternaire. Les conditions de température sont les mêmes.

A la fin, il se produit un peu de propylène et l'iodhydrate d'une propylamine.

ISOBUTYLAMINES.

Les isobutylamines sont les premières bases qui m'aient offert un exemple de rétrogradation, dans les circonstances où les amines se forment et progressent. De tous les phénomènes de rétrogradation, c'est le plus net et le plus persistant que j'aie observé.

Action de la triisobutylamine sur le chlorure d'isobutyle en proportion équimoléculaire. — Je me proposai d'abord d'examiner l'action à froid. J'enfermai les deux corps dans un tube scellé. Au bout de plusieurs mois, je ne vis aucun cristal.

J'introduisis un mélange semblable dans un ballon à réfrigérant ascendant. Je chauffai au bain de sable. L'ébullition se fit à 80°.

Au bout de quelques heures, quelques paillettes apparurent. Elles allèrent en augmentant, et se réunirent en boules. Au bout de trois jours, et bien que leur poids fût très faible, il ne parut pas s'en former davantage; je les recueillis; une fois que le liquide dont elles étaient imprégnées se fut évaporé, elles devinrent d'un blanc mat. Elles n'étaient nullement déliquescentes, et se prêtaient fort bien à l'analyse.

Je dosai d'abord le chlore : 0^{gr},509 ont donné :

Chlorure d'argent..... 0^{gr},442

Ces nombres présentent un grand écart avec la composition du chlorure de tétraisobutylammonium.

		Formule
	Expérience.	Cl Az (C ⁴ H ⁹) ⁴ .
Cl	21,45	12,79

La coïncidence est parfaite avec la formule du chlorhydrate de diisobutylamine.

		Formule
	Expérience.	HCl Az (C ⁴ H ⁹) ² H.
Cl	21,45	21,48

Je formai le chlorhydrate de diisobutylamine directement, et le comparai au produit que j'avais d'abord tenus pour du chlorure de tétraisobutylammonium. Ils avaient mêmes aspects, mêmes solubilités dans l'eau, l'alcool, l'éther, mêmes manières d'être en général. J'en fis l'analyse complète. Les résultats coïncidèrent parfaitement.

Je crus à une légère impureté de la triisobutylamine. Je repris la liqueur non transformée, et l'enfermai en tube, pour la chauffer à 100°. Il se déposa, à chaud, de belles paillettes dans toute la masse du liquide. Par refroidissement, il s'en déposa encore un peu ; mais le poids total était faible. En maintenant la température, la quantité des paillettes n'augmentait pas. L'équilibre correspondant à cette température était atteint.

Je recueillis les paillettes ; elles ressemblaient complètement à celles que j'avais obtenues ; néanmoins j'en fis l'analyse, et je trouvai encore la composition du chlorhydrate de diisobutylamine pur.

Il m'était difficile de croire maintenant à une impureté de la base ; néanmoins je voulus poursuivre l'expérience. La liqueur non transformée fut remise en tube et chauffée

encore à 100°. Les mêmes paillettes de chlorhydrate de diisobutylamine se formèrent. Je recherchai s'il n'y avait pas une autre substance en solution dans la liqueur. Je distillai, dans un vide partiel, pour réduire l'influence de la température d'ébullition de la triisobutylamine sur le sel qui pouvait être dissous. Le résidu fut *très faible*, et c'était encore du chlorhydrate de diisobutylamine ⁽¹⁾. Il n'y avait donc pas à craindre de détruire le chlorure de tétraisobutylammonium, en reprenant la liqueur qui restait après chaque opération, pour la chauffer encore; je ne m'arrêtai que lorsque tout fut épuisé, et, jusqu'à la fin, j'obtins du chlorhydrate de diisobutylamine pur.

J'étais plus éloigné du tétraisobutylammonium que ne l'avait été Reimer. Je ne pouvais croire, d'après les précautions prises, que j'avais détruit la base quaternaire, après l'avoir formée. Je songeai donc à l'obtenir dans d'autres conditions.

On a souvent employé un excès d'éther pour s'élever dans la série des amines.

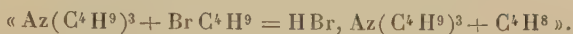
Malgré le désir que j'avais de rester fidèle à la règle de la proportion équimoléculaire, je fis un essai à 100° avec 2^{mol} de chlorure d'isobutyle pour 1^{mol} de triisobutylamine; il se forma encore du chlorhydrate de diisobutylamine.

Je réfléchis alors que, la triisobutylamine étant une base extrêmement faible, il était admissible, *a priori*, qu'une combinaison partielle fût favorisée, tout aussi bien par un excès de base que par un excès d'éther. Je renversai donc la proportion. Même insuccès : toujours du chlorhydrate de diisobutylamine.

Reimer, du moins, en annonçant qu'il avait obtenu du bromhydrate de triisobutylamine, avait écrit l'équation

(¹) Ce résidu ne préexistait pas en totalité; il résultait en partie de la réaction de l'éther et de la base, pendant la distillation.

qui exprimait la formation de l'isobutylène



Pour ma part, je n'avais pas mis le carbure en évidence. Il est vrai qu'aux températures où j'avais opéré l'action s'arrêtait, lorsque la quantité des produits était petite. Je fis un nouvel essai, en élevant constamment la température. A 170°-180°, le tube se remplit très rapidement d'une masse compacte de paillettes parfaitement incolores, sur-nagée d'un liquide, incolore aussi, qui était agité par la plus violente ébullition.

Je laissai refroidir, et j'ouvris le tube. Il s'échappa des torrents d'un gaz, dont je recueillis une partie sur l'eau. Ce gaz brûlait avec une flamme très éclairante et fuligineuse. Il était absorbé par le brome : c'était de l'isobutylène. Le bromure $\text{C}^4\text{H}^8\text{Br}^2$, bien lavé et bien sec, a été analysé; 0^{gr}, 203 ont donné :

Bromure d'argent..... 0^{gr}, 352

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Br^2	73,78	74,07

Après le départ de l'isobutylène, il restait, dans le tube, un cylindre compact de paillettes. C'était du chlorhydrate de diisobutylamine pur, qui résultait de la transformation *intégrale* de la triisobutylamine, selon l'équation



J'ai examiné, dans l'exposé préliminaire de mes vues théoriques, le mécanisme des transformations, dont nous ne connaissons que les résultats bruts.

En discutant l'hypothèse où il y aurait eu formation, puis rétrogradation du chlorure de tétraisobutylammonium, j'ai fait observer que le chlorhydrate de triisobutylamine devait rétrograder à son tour, et de la même manière.

J'ai constaté, par l'expérience directe, que cette rétrogradation a lieu effectivement. Le chlorhydrate de triisobutylamine est un sel très soluble; le chlorhydrate de diisobutylamine cristallise assez facilement dans l'eau, et facilement dans l'alcool isobutylique. J'ai introduit, dans un tube, 1^{mol} de *triisobutylamine* pour 1^{mol} d'acide chlorhydrique très concentré. Dans un autre tube, j'ai ajouté, en outre, un peu d'alcool isobutylique. En chauffant à 180° - 190° et laissant refroidir, je vis des lames de chlorhydrate de diisobutylamine se former dans la liqueur isobutylique. En ouvrant le tube, il s'échappa un jet d'isobutylène. L'autre tube ne donna ni cristaux, ni jet gazeux. Mais, en portant la température à 200° - 210° , il y eut formation d'isobutylène et cristallisation du chlorhydrate de diisobutylamine en liqueur aqueuse. Ce sel d'ailleurs a été analysé et reconnu d'une pureté parfaite.

La rétrogradation du chlorhydrate de triisobutylamine tout formé est beaucoup plus lente, bien plus difficile et bien moins complète que celle de la triisobutylamine libre en présence du chlorure d'isobutyle.

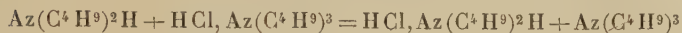
C'est pourquoi il ne me paraît pas certain ici que la rétrogradation soit précédée d'une progression, et la moitié de l'isobutylène qui s'élimine me semble, sans trop de difficulté, pouvoir provenir de l'amine rétrogradante.

Action du chlorure d'isobutyle sur la diisobutylamine en proportion équimoléculaire. — Le chlorure d'isobutyle n'agit pas à froid sur la diisobutylamine. La chaleur détermine une action, mais lente. On voit de grandes lamelles de chlorhydrate de diisobutylamine se déposer, à chaud. Ce sel résulte du déplacement que la diisobutylamine fait subir à la triisobutylamine.

La diisobutylamine se combine d'abord au chlorure d'isobutyle, selon l'équation



Le nouveau sel est ensuite décomposé, suivant l'équation



Ces transformations se renouvellent indéfiniment. Le chlorhydrate de diisobutylamine va en s'accumulant, ainsi que la triisobutylamine. Cette base, à son tour, finit par réagir sur le chlorure d'isobutyle, et il y a rétrogradation, avec élimination d'isobutylène.

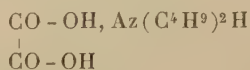
Action de l'iodure d'isobutyle sur la triisobutylamine en proportion équimoléculaire.

Première expérience.

La triisobutylamine n'agit point, à froid, sur l'iodure d'isobutyle. J'ai fait une première expérience, à chaud, pour reconnaître s'il se formait un sel de diisobutylamine, comme j'en avais obtenu avec le chlorure d'isobutyle, ou un sel de triisobutylamine, comme Reimer l'avait indiqué dans l'action du bromure isobutylique. J'ai chauffé graduellement jusqu'à 170°. Il y a deux couches : l'inférieure, d'abord verte, puis rouge; l'autre, parfaitement incolore.

A l'ouverture du tube, je recueillis un gaz qui brûlait avec une flamme éclairante et fuligineuse, et qui était absorbé par le brome : c'était de l'isobutylène. Le liquide incolore qui restait dans le tube passa à la distillation, de 118°, point d'ébullition de l'iodure d'isobutyle, à 186°, point d'ébullition de la triisobutylamine. La couche inférieure contenue dans le tube s'était prise en une masse pâteuse rouge. Cette masse a été reprise par l'eau, et additionnée d'un excès de potasse. Les bases, mises en liberté, ont été séchées et rectifiées. La première portion, qui a passé dans le voisinage de 140°, a fourni, avec une solution

d'acide oxalique, un abondant précipité caractéristique d'oxalate acide de diisobutylamine



La deuxième portion passa à 180°-186°. Additionnée d'acide chlorhydrique et de chlorure de platine, elle a donné un précipité caractéristique de chloroplatinate de triisobutylamine.

Le résultat de l'expérience différait donc, à la fois, de celui que Reimer avait signalé pour le bromure d'isobutyle, et de celui que j'avais trouvé pour le chlorure. A vrai dire, les deux résultats étaient réunis dans une même expérience. Ils correspondaient à des températures différentes : l'iodhydrate de triisobutylamine s'était formé le premier, mais difficilement et avec lenteur; dès que la température avait été suffisante, l'iodhydrate de diisobutylamine s'était formé, à son tour, et avec une grande rapidité. Il est possible qu'une partie de l'iodhydrate de triisobutylamine ait rétrogradé, mais il semble que l'autre iodhydrate se soit produit, de préférence, aux dépens de l'éther et de la base qui n'avaient pas encore réagi.

Deuxième expérience.

Je fis une deuxième expérience, dans le but de saisir le moment le plus favorable à la production de l'iodure de tétraisobutylammonium. Je chauffai très lentement, de manière à bien suivre l'action de la chaleur. Je vis quelques paillettes se former à chaud, et cesser d'augmenter vers 80°. Je les recueillis, quoiqu'il fût impossible d'en faire l'analyse quantitative, mais seulement pour les reconnaître, qualitativement, à l'action de la potasse. La potasse donna une couche surnageante, qui se volatilisa spontanément, en dégageant l'odeur aromatique particulière aux isobutylamines. La liqueur, qui avait été séparée

des paillettes, fut remise en tube, et chauffée à 120° . Il se forma encore des paillettes, plus abondantes, et quelques gouttelettes rouges apparurent. Au bout de vingt heures, il y eut une petite couche rouge très visible. Je chauffai à 130° . Après vingt heures, la couche rouge égalait le quart du volume total. Par refroidissement, elle se solidifia. A l'ouverture du tube, il y eut un jet d'isobutylène. La masse solide, traitée par la potasse, abandonna une huile volatile.

Troisième expérience.

J'avais cru remarquer, en faisant des recherches analogues dans la série amylique, que la présence de l'alcool retardait le moment où la base quaternaire cessait de se former. Je fis un essai de ce genre sur la triisobutylamine. J'ajoutai d'abord un volume d'alcool égal à celui de la base, et je chauffai à 140° . Il se forma deux couches : la supérieure, parfaitement incolore, et l'autre, peu colorée. Cette seconde couche est sirupeuse et acide, ce qui fait bien ressortir l'inertie de la triisobutylamine, puisque cette base se trouve à l'état libre dans la couche surnageante.

Le produit sirupeux, traité par la potasse, abandonne une huile, qui est transformée finalement en chloroplátinate de triisobutylamine.

Le liquide incolore, qui n'avait pas été transformé, fut remis en tube, et chauffé vingt-quatre heures à 150° . Il se forma encore deux couches, et, à l'ouverture du tube, il se dégagea des torrents d'isobutylène.

Quatrième expérience.

Je voulus voir si le degré de dilution de la liqueur pouvait avoir ici une influence marquée. Je chauffai deux tubes à la fois à 150° , en mettant le double d'alcool dans l'un. A l'ouverture, je constatai, des deux parts, un jet

d'isobutylène. Les produits, traités par la potasse, don-
nèrent des bases volatiles.

Cinquième expérience.

Je recherchai alors si, en conduisant bien l'opération, il était possible d'avoir un produit pur ou presque pur. Je fis une nouvelle expérience, avec un volume d'alcool égal à celui de l'amine. Il se forma d'abord une couche surnageante, renfermant des paillettes. Cette couche alla en croissant. Une couche inférieure apparut ensuite, et augmenta à son tour. Les cristaux avaient disparu. Après quarante heures, il n'y avait plus qu'une liqueur homogène. La température n'avait pas dépassé 130°. En ouvrant les tubes, il y eut un jet impétueux d'isobutylène. La liqueur additionnée de potasse et d'eau a donné une couche surnageante ayant *exactement* le volume primitif de la triisobutylamine, et distillant à 180°-186°. La base, ainsi reproduite, a été transformée en chloroplatinate.

Action de l'iodeure d'isobutyle sur la diisobutylamine en proportion équimoléculaire. — La supériorité d'énergie basique de la diisobutylamine sur la triisobutylamine se trouve très marquée ici, car la diisobutylamine agit, à froid déjà, avec une certaine rapidité sur l'iodeure d'isobutyle. On voit se former de magnifiques paillettes qui, d'abord très minces, présentent les phénomènes colorés d'interférences, et qui épaississent ensuite et vont en s'accumulant. Ces paillettes sont de l'iodhydrate de diisobutylamine parfaitement pur. J'en ai recueilli dans le cours d'une préparation, et les ai laissées sécher, sans lavage préalable.

A l'analyse, 0^{gr}, 431 ont donné :

Iodeure d'argent 0^{gr}, 394.

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
I.....	49,42	49,42

En chauffant à 100° , l'action devient plus rapide; à 120° , elle est presque terminée; à 150° , elle l'est complètement. Le produit se compose d'iodhydrate de diisobutylamine pur et de triisobutylamine libre. La base tertiaire a été déplacée avec la plus grande facilité par la base secondaire.

Cette expérience permet d'expliquer les différences que j'ai signalées, dans les préparations des isobutylamines, par le chlorure et par l'iodure d'isobutyle. D'une part, la base tertiaire est accompagnée d'une quantité considérable de base secondaire; d'autre part, elle est presque pure. La diisobutylamine, ayant beaucoup plus d'affinité pour l'iodure isobutylique, se transforme bien plus facilement en sel de triisobutylamine. Ce sel est décomposé aussitôt, et la triisobutylamine se trouve en grande quantité, lorsque la diisobutylamine a disparu.

Si, dans l'expérience directe sur la diisobutylamine, on retrouve une bonne partie de cette base à l'état d'iodhydrate, c'est qu'elle est employée à déplacer la triisobutylamine, et qu'il manque une base plus énergique, l'ammoniaque, par exemple, pour décomposer le nouveau sel.

Remarques sur la préparation des isobutylamines en liqueur alcoolique. — Ces expériences directes sur les isobutylamines pures permettent d'interpréter les résultats différents qu'on obtient, suivant les conditions, en liqueur alcoolique.

La circonstance qui m'avait fait reconnaître les isobutylamines libres, c'était leur insolubilité dans l'eau. Leur mode de formation est le même dans l'alcool, et pour les faire apparaître il suffit d'ajouter de l'eau à l'alcool : on obtient encore une couche surnageante. Seulement les conditions physiques exercent ici une grande influence sur la vitesse des réactions. Les produits sont tout différents selon la durée de l'opération et l'élévation de la température. Ainsi, en chauffant, vers 150° , le chlorure

d'isobutyle et l'ammoniaque alcoolique, on voit un dépôt de sel ammoniac assez abondant; vers 180° , il se forme un nouveau dépôt presque égal au premier. Si on laisse refroidir à ce moment, on constate, à l'ouverture des tubes, qu'il se dégage une grande quantité de gaz. En ajoutant de l'eau à la liqueur alcoolique, on obtient une couche surnageante égale seulement au $\frac{1}{5}$ du volume primitif du chlorure d'isobutyle. Elle se compose presque uniquement de diisobutylamine. Si l'on arrête l'opération à 150° , à la fin de la première phase, on obtient, par addition d'eau, une couche surnageante égale aux $\frac{7}{10}$ du volume de l'éther. Cette couche se compose de chlorure d'isobutyle avec de la monobutylamine et de la diisobutylamine libres. Quand on élève la température, la progression continue, mais la base tertiaire réagit rapidement sur l'éther, en rétrogradant, et il est difficile de la conserver.

AMYLAMINES.

Action du chlorure d'amyle sur la triamylamine en proportion équimoléculaire. — Cette action est nulle à froid. J'ai chauffé douze heures à 170° ; par refroidissement, le quart s'est pris en masse, et la couche surnageante a été parsemée de cristaux. A 180° , il y eut un cylindre compact de paillettes, surnagé par un liquide incolore, agité par une violente ébullition. Ce liquide bouillait encore dans le tube, à 50° : c'était de l'amylène.

A la température ambiante, il était gazeux, et je le recueillis sous l'eau. Agité avec du brome, il a donné le bromure $C^5H^{10}Br^2$.

A l'analyse, 0.87 , 2.07 ont fourni :

Bromure d'argent..... 0.87 , 3.38

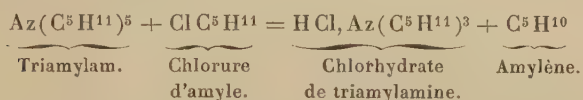
Ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Br ²	69,47	69,56

Le sel qui restait dans le tube après le départ de l'amy-
lène a été repris par l'eau. Les dernières portions, comme
les premières, se sont présentées en magnifiques aiguilles :
c'était du chlorhydrate de triamylamine hydraté



La transformation avait été complète, et l'équation qui
l'exprime fidèlement est



Cette expérience donne la raison pour laquelle, dans la
préparation des amylamines, l'action du chlorure d'amyle
s'arrête à la base tertiaire. Si l'on veut pousser l'opéra-
tion plus loin, on détermine la formation d'amyène.

Action de l'iodure d'amyle sur la triamylamine. —
Je m'attendais, d'après les résultats que m'avait fournis
la préparation des amylamines par l'iodure d'amyle, à
obtenir facilement l'iodure de tétramylammonium. Ce-
pendant, c'est le dernier produit que j'aie réussi à pré-
parer.

Première expérience, en proportion équimoléculaire.

Je chauffe douze heures à 90°. Il se forme deux cou-
ches, l'inférieure, égale au quart de l'autre et d'une teinte
rosée.

Je chauffe douze heures à 150°. Les deux couches de-
viennent égales.

Je chauffe huit heures à 170°-180°. La couche supé-
rieure, limpide, est prise en une masse de paillettes
incolors, la couche inférieure reste liquide et rouge. Les
apparences sont les mêmes que dans l'expérience où j'ai
obtenu un mélange d'iodhydrates de tri- et de diisobu-
tylamine.

A l'ouverture du tube, il s'échappe de l'amylène.

Les paillettes incolores sont séparées de la masse pâteuse, qui s'était solidifiée par le refroidissement. Simple-
ment lavées à l'éther, ces paillettes sont propres à l'ana-
lyse : c'est de l'iodhydrate de diamylamine pur



A l'analyse, 0^{gr}, 414 ont donné :

Iodure d'argent..... 0^{gr}, 340

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
I.....	44,38	44,56

La masse pâteuse et rouge est dissoute dans l'eau, et additionnée d'un excès de potasse. Il surnage une couche huileuse qui, lavée et séchée, distille lentement de 200°-220°. Le liquide recueilli est additionné d'acide chlorhydrique. Il se forme aussitôt une masse solide qui, reprise par l'eau, cristallise en paillettes de chlorhydrate anhydre de diamylamine $\text{HCl, Az}(\text{C}^5\text{H}^{11})^2\text{H}$. Les dernières portions contiennent un peu de chlorhydrate de triamylamine hydraté, en belles aiguilles



Deuxième et troisième expériences.

Je chauffe à la fois deux tubes, dont l'un contient 1^{mol} et l'autre 2^{mol} de triamylamine, pour 1^{mol} d'iodure d'amyle. Les contenus des deux tubes paraissent se comporter de même : avant 100°, ils sont remplis à chaud de paillettes ; vers 100°, les paillettes se dissolvent et une couche rosée commence à se former au fond. L'apparition de cette couche est retardée par l'excès de triamylamine, et son développement se fait moins rapidement. En portant la

température vers 180°-200°, le contenu de chaque tube se prend, immédiatement, en un cylindre compact de paillettes incolores.

A l'ouverture, il y eut un jet d'amylène. Dans le tube où il n'y avait pas eu excès de base, l'amylène s'échappait, en bouillonnant et en produisant un froid très sensible.

Dans l'autre tube, on retrouva la triamylamine excédante, en dissolvant les cristaux dans l'eau. La nature de la réaction était restée la même : le produit était de l'iodhydrate de diamylamine.

L'équation



montre qu'à 3^{gr}, 87 de triamylamine correspondent 4^{gr}, 856 d'iodhydrate de diamylamine. L'expérience m'a donné 4^{gr}, 78.

Il est remarquable que la triamylamine puisse rétrograder avec l'iodure d'amyle, tandis qu'elle se reproduit simplement avec le chlorure d'amyle, même à 210°.

Dans la préparation des amylamines par le chlorure d'amyle, j'ai indiqué que la diamylamine était en faible proportion. Je me suis procuré cette base, en quantité suffisante, par l'action de l'iodure d'amyle sur la triamylamine.

Je dois dire cependant que cette transformation est plus difficile à *conduire* que celle de la triisobutylamine à l'aide du chlorure d'isobutyle.

En effet, dès qu'une action commence entre la base et l'éther isobutyliques, elle donne du chlorhydrate de diisobutylamine, tandis qu'avec la triamylamine il se forme successivement, comme je le montrerai plus bas, de l'iodure de tétramylammonium, de l'iodhydrate de triamylamine, et enfin de l'iodhydrate de diamylamine. Les deux

premiers sels, une fois formés, rétrogradent, mais difficilement, et il peut rester une partie du deuxième.

Quatrième expérience.

Je mélange de la triamylamine et de l'iodure d'amyle en proportion équimoléculaire, et j'ajoute un volume d'alcool égal à celui de la base. Je chauffe pendant huit heures à 150°.

La liqueur ne se colore pas ou brunit à peine. A l'ouverture du tube, il se dégage un peu d'amylène. Le liquide est légèrement acide. J'évapore, et je reprends le résidu par un peu d'eau et un excès de potasse. Il se forme immédiatement un précipité d'iodure de tétramylammonium.

Il y a en outre quelques gouttelettes d'amylamines. L'iodure de tétramylammonium ressemble beaucoup à l'iodhydrate de diamylamine; mais il s'en distingue par la faculté qu'il possède de cristalliser dans les solutions de potasse.

Comme il avait été obtenu en liqueur alcoolique, j'ai contrôlé sa composition par l'analyse.

Cinquième expérience.

L'expérience précédente montre que la triamylamine, diluée dans l'alcool, peut se combiner presque entièrement avec l'iodure d'amyle. J'ai essayé d'obtenir l'iodure de tétramylammonium directement.

La triamylamine et l'iodure d'amyle, en proportion équimoléculaire, sont chauffés à 80° pendant quatre heures; il se forme des cristaux qui, malgré la constance de cette faible température, se dissolvent, et une couche rouge apparaît au fond du tube.

En continuant l'opération à la même température, la couche rouge augmente jusqu'au $\frac{1}{4}$ du volume total, puis

semble stationnaire. Je chauffe alors jusqu'à 150° ; après huit heures, la couche inférieure égale les $\frac{3}{4}$ du volume total.

A l'ouverture du tube, il se dégage un peu d'amyène.

La couche surnageante distille de 140° , point d'ébullition de l'iodure d'amyle à 233° , point d'ébullition de la triamylamine. La masse pâteuse qui restait au fond du tube cristallise en magnifiques paillettes dans une dissolution de potasse. Ces cristaux sont de l'iodure de tétramylammonium $\text{IAz}(\text{C}^5\text{H}^{11})^4$.

J'avais touché à la limite qui correspond à la formation de cet iodure.

Sixième expérience.

Pour faire ressortir la différence d'affinités entre la triamylamine et l'iodure d'amyle, d'une part; la triisobutylamine et l'iodure d'isobutyle, d'autre part, j'ai recherché si la première base se combine, à froid, avec l'éther correspondant. La combinaison a lieu effectivement ; elle paraît se ralentir après quinze jours et s'arrêter après un mois, mais la quantité du produit formé est suffisante pour l'analyse : c'est de l'iodure de tétramylammonium pur.

Action de l'iodure d'amyle sur la diamylaminé en proportion équimoléculaire. — La supériorité d'énergie basique de la diamylamine est très marquée ici : après douze heures, à froid, il y a déjà une quantité considérable de paillettes. Je chauffe au bain d'huile : au bout d'une heure, la température est à 140° , et le contenu du tube semble complètement pris en masse. A l'ouverture, rien ne signale la production d'amyène.

Je reprends le produit par l'eau, il se forme une solution moyenne, avec une couche supérieure et une, inférieure. La couche supérieure, bien lavée, et additionnée

d'acide chlorhydrique, donne un sel qui cristallise dans l'eau, en magnifiques aiguilles. C'est du chlorhydrate de triamylamine hydraté HCl , $\text{Az}(\text{C}^5\text{H}^{11})^3 + \text{H}^2\text{O}$.

La couche inférieure, par addition d'eau, donne des globules liquides; qui se solidifient au contact de la potasse. Si l'on chauffe, il y a dissolution, puis, par refroidissement, cristallisation en paillettes.

Ces paillettes sont de l'iodure de tétramylammonium $\text{IAz}(\text{C}^5\text{H}^{11})^4$.

La portion moyenne a été évaporée. Le résidu est repris par l'eau, et additionné d'un excès de potasse; il se forme une émulsion, puis une couche surnageante, qui se prend en masse par refroidissement; en outre, il y a des paillettes au sein de la liqueur. Le sel qui subsiste ainsi, en présence de la potasse, est de l'iodure de tétramylammonium. Mais il est imprégné d'une base, qu'il faut recueillir. A cet effet, j'ajoute un grand volume d'eau, je chauffe et je décante tiède. Je sépare ainsi une huile, que je lave et que j'additionne d'acide chlorhydrique.

Le sel formé, repris par l'eau, cristallise en magnifiques paillettes: c'est du chlorhydrate anhydre de diamylamine HCl , $\text{Az}(\text{C}^4\text{H}^9)^2\text{H}$.

En résumé, l'action de l'iodure d'amyle sur la diamylamine est très énergique et très rapide. Elle conduit à l'iodure de tétramylammonium.

Une partie de la triamylamine n'a pas été transformée, et se trouve à l'état libre. Quant à la diamylamine, toute la portion qui n'a pas *progressé* a été employée à déplacer la triamylamine, et se trouve à l'état de sel.

Remarques sur la préparation des amylamines par le chlorure d'amyle et l'ammoniaque alcoolique en proportion équimoléculaire. — Quand on prépare de cette façon les amylamines, comparativement avec les isobutylamines,

on s'aperçoit que le premier dépôt de sel ammoniac ne commence que bien plus tard et se continue plus régulièrement.

En prolongeant l'action jusqu'à 180°, on constate à l'ouverture du tube un dégagement d'amylène.

Dans la liqueur, qui surnage le sel ammoniac, se trouvent des paillettes. Par addition d'eau, il ne se forme pas de couche huileuse. Les paillettes restent à peu près insolubles. Cristallisées dans l'eau, elles se présentent en aiguilles de chlorhydrate de triamylamine hydraté



Si l'on interrompt l'action à 150°, on ne trouve pas d'amylène; par addition d'eau, il se forme une couche surnageante égale à la moitié du volume du chlorure d'amyle. Cette couche se compose de chlorure d'amyle et d'amylamines primaire et secondaire.

Quand on élève la température, il y a progression jusqu'à la triamylamine, puis la triamylamine se reproduit à l'état de sel, avec élimination d'amylène.

Le chlorhydrate de triamylamine, formé dans cette dernière phase, subsiste, parce qu'il n'y a plus de bases libres, capables de le décomposer.

CAPRYLAMINES.

Dans les expériences que j'ai rapportées sur la préparation des caprylamines, j'attribuais la formation du caprylène à la réaction de la dicaprylamine sur le chlorure ou l'iodure de capryle. Comme M. Bouis a démontré que le caprylène se forme très facilement, il importait d'établir qu'il ne résultait pas ici d'une simple décomposition des éthers, mais bien de leur action sur la dicaprylamine.

Il était intéressant, en outre, de savoir si la dicapryl-

amine se reproduisait simplement, ou bien si elle rétrogradait.

Action de la dicaprylamine sur le chlorure de capryle en proportion équimoléculaire. — Je chauffe à 170° pendant douze heures. Par refroidissement, il ne se dépose pas de cristaux. Après vingt-quatre heures, des mamelons commencent à se former sur les parois du tube et augmentent visiblement pendant deux jours.

Je décante le liquide et je distille. Je trouve peu de caprylène. Je remets le liquide examiné dans le tube et je chauffe à 190° . Le dépôt augmente considérablement; mais il est loin d'être en rapport avec la masse compacte que j'obtenais dans les séries inférieures. Je continue à chauffer pendant douze heures, en portant la température à 220° . Le dépôt n'augmente pas. Je recueille le liquide et je distille.

Le produit qui passe est lavé à l'acide chlorhydrique, pris à l'eau et additionné de brome. J'obtiens ainsi du bromure de caprylène. Le résidu de la distillation est sirupeux. Je l'ajoute aux mamelons d'abord déposés. Je fais bouillir le tout avec de l'eau; il se forme une couche huileuse. Je filtre, la couche huileuse se solidifie; la liqueur aqueuse est abandonnée à l'évaporation spontanée: elle fournit des paillettes de chlorhydrate de dicaprylamine HCl , $\text{Az}(\text{C}^8\text{H}^{17})^2\text{H}$, reconnu pur, à l'analyse.

La matière brune restée sur le filtre est épuisée par l'eau bouillante, et donne le même sel.

Action de la dicaprylamine sur l'iodure de capryle en proportion équimoléculaire. — Je chauffe à 150° pendant douze heures; je ne vois, après refroidissement, aucun cristal.

Je chauffe à 190° pendant douze heures encore; aucun dépôt ne se forme.

Je recueille le liquide et je distille. Il passe une grande proportion de caprylène. Le résidu, extrêmement siru-

peux, est imprégné de dicaprylamine et d'iodure de capryle. Par addition d'eau et de potasse, il se sépare une couche surnageante, qui est un mélange d'éther et de bases.

La majeure partie passe de 200° - 260° , puis le thermomètre redescend à 240° . Il reste un résidu solide qui, repris à part, est décomposé par la potasse : il résultait de la réaction de l'iodure de capryle et des bases, pendant la distillation.

Ces expériences directes sur la dicaprylamine montrent que son action sur les éthers capryliques donne lieu à la production du caprylène; mais on ne peut manquer de s'apercevoir que la transformation se fait plus difficilement, et à une température plus élevée que dans la préparation même des caprylamines. Cette différence s'explique, si l'on remarque que, dans les expériences analogues, exécutées dans d'autres séries, il peut y avoir, suivant la température, plusieurs transformations successives ayant chacune leurs limites. Or, dans la préparation même des caprylamines, le chlorhydrate de dicaprylamine est à chaque instant décomposé par l'ammoniaque, et la dicaprylamine est *indéfiniment* apte à réagir sur l'éther, avec une grande vitesse.

BENZYLAMINES.

Action de la tribenzylamine sur le chlorure de benzyle en proportion équimoléculaire. — La tribenzylamine se dissout à froid déjà dans le chlorure de benzyle (¹); la solution est complète dès qu'on chauffe un peu.

J'ai opéré dans un matras sur 30^{gr} de tribenzylamine et 13^{gr}, 23 de chlorure de benzyle. A 150° , de belles et longues aiguilles se subliment à la naissance du col.

(¹) Le chlorure de benzyle est un dissolvant assez puissant de la tribenzylamine.

Je chauffe à 170° , les aiguilles augmentent; mais, après refroidissement, il reste encore une masse un peu fluide.

Je chauffe à 170° - 180° , et laisse refroidir. La cavité du matras est hérissée d'aiguilles, comme l'intérieur d'une *géode*.

A l'ouverture du tube, je ne constatai point de dégagement gazeux.

Les grandes aiguilles blanches, qui s'étaient sublimées, furent recueillies à part.

L'analyse montra qu'elles étaient du chlorhydrate de tribenzylamine pur.

Une prise d'essai, chauffée graduellement au bain d'huile, se sublima parfaitement à 170° , et fondit à 212° , en se décomposant un peu.

La masse principale retirée du matras paraissait composée du même sel imprégné de chlorure de benzyle. Je laissai évaporer ce liquide, dont la présence eût gêné les traitements ultérieurs. Je mis la masse solide en digestion avec l'éther, jusqu'à décoloration complète. J'ai ensuite repris par une grande quantité d'eau bouillante. Une partie s'est dissoute, une autre s'est transformée en globules demi-fondus, qui occupaient tantôt le fond et tantôt la surface de la liqueur. Par refroidissement, la portion dissoute a cristallisé en fines aiguilles, et la masse fondue est devenue compacte et dure. En reprenant cette masse par l'eau, on en dissout une partie, il reste encore un résidu fondu. Ce résidu est repris par l'alcool, où il se dissout assez difficilement. De belles lames transparentes se déposent par refroidissement. Elles sont très solubles dans l'éther et fondent exactement à 91° c'est de la tribenzylamine, qui est d'ailleurs en petite quantité. La liqueur alcoolique est évaporée à moitié, elle abandonne de grandes aiguilles, qui sont du chlorhydrate de tribenzylamine pur.

Par une nouvelle évaporation, on obtient un mélange de

tribenzylamine et de chlorhydrate de tribenzylamine, qui se déposent à la fois.

Dans la première étude que j'avais faite de la tribenzylamine, j'avais reconnu qu'elle avait une certaine solubilité dans l'eau chaude. Je recherchai si les cristaux en aiguilles, qui s'étaient déposés après le premier traitement, n'étaient pas mélangés de tribenzylamine.

Je les repris par une nouvelle quantité d'eau, et je constatai que, cette fois encore, il restait une masse solide imprégnée d'une matière fondue, qui refusait de se dissoudre. C'était un résultat de la dissociation du chlorhydrate de tribenzylamine.

Ce sel se décompose partiellement pendant l'ébullition, et la tribenzylamine, devenue libre, fond et entoure le sel qui n'est pas encore dissous.

Une partie de la tribenzylamine, mais très faible, est entrée en solution; elle se dépose dès qu'on cesse de chauffer, en minces lames, qui passent, en épaississant, par toutes les couleurs du spectre. Les aiguilles de chlorhydrate de tribenzylamine apparaissent plus tard. Si l'on chauffe en cet état, le chlorhydrate de tribenzylamine se dissout, sans se dissocier davantage, et la tribenzylamine, qui s'était déposée, fond en petits globules denses.

On décante chaud, les globules de tribenzylamine restent. La liqueur, en refroidissant, ne donne plus les lames colorées de la tribenzylamine; les premiers cristaux qui apparaissent sont les aiguilles du chlorhydrate de cette base.

Si l'on chauffe encore les cristaux dans leur eau mère, ils se dissolvent complètement, et l'on ne voit plus de globules fondus de tribenzylamine.

La substance est parfaitement propre à l'analyse.

En dissolvant une prise d'essai dans l'eau pure, on constate qu'il y a encore dissociation; en ajoutant une goutte

d'acide nitrique, la tribenzylamine libre est saturée, et la dissolution devient complète.

Par addition de nitrate d'argent, on a le précipité de chlorure argentique, qu'on doit laver, ainsi que le filtre, avec une grande quantité d'eau bouillante, parce que le nitrate de tribenzylamine est très peu soluble, et cristallise avec la plus grande facilité.

Moyennant toutes ces précautions, 0^{gr},390 de chlorhydrate de tribenzylamine HCl, Az(C⁷H⁷)³ ont donné :

Chlorure d'argent..... 0^{gr},171

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Cl	10,83	10,97

De tout cet exposé, il résulte que le produit cristallisé obtenu dans l'opération était du chlorhydrate de tribenzylamine. La tribenzylamine retrouvée, dans les traitements ultérieurs, provenait de la dissociation du chlorhydrate. Le lavage préalable de la matière par l'éther n'avait séparé que très peu de tribenzylamine, et le chlorure de benzyle n'était qu'en toute petite quantité.

Je n'ai pas pu mettre le *benzylène* en évidence, ce qui s'accorde avec l'opinion généralement admise, d'après laquelle le benzylène proprement dit, C⁷H⁶, n'existerait pas à l'état libre.

MÉTATOLYLAMINES.

Lorsqu'on veut préparer les métatolylamines en maintenant la température à 150°, il reste une couche surnageante, composée de chlorure de métatolyle et de trimétatolylamine.

J'ai étudié les réactions qui s'accomplissent, lorsqu'on élève la température à 180°. Par refroidissement, la

couche supérieure est prise en une masse de fines aiguilles. La substance est pressée et reprise par l'alcool : c'est du chlorhydrate de trimétatolylamine.

La trimétatolylamine se comporte donc comme la tribenzylamine : elle se reproduit à l'état de sel, par l'action du chlorure de métatolyle.

Le métatolylène est difficile à mettre en évidence.

STYROLYLAMINES.

Je chauffe un mélange de chlorure de styrolyle et de distyrolylamine, pendant quelques heures à 170° - 180° . J'obtiens une masse pâteuse, contenant un peu de chlorure de styrolyle. Je laisse évaporer ce corps, qui eût gêné les traitements ultérieurs. Je reprends le résidu par l'eau, une portion se dissout, une autre reste fondue. La première partie, par évaporation spontanée, donne des paillettes de chlorhydrate de distyrolylamine, et quelques aiguilles peu solubles, qui ressemblent aux chlorhydrates de tribenzylamine et de trimétatolylamine.

Les apparences changent, mais le fond reste le même quand la distyrolylamine et le chlorure de styrolyle réagissent dans la préparation première des styrolyl-amines.

En portant la température à 180° , la couche surnageante reste liquide, contrairement à ce qui arrive pour les métatolylamines. Cette différence tient à ce que la formation du carbure diatomique commence à la base secondaire, et qu'il reste assez d'ammoniaque pour mettre cette base indéfiniment en liberté. Aussi le styrolène va-t-il en s'accumulant. Le produit liquide est rectifié. Les premières portions sont lavées à l'acide chlorhydrique et à l'eau, puis additionnées de brome. Chaque goutte, en tombant, est décolorée. Par évaporation spontanée, il se produit de magnifiques arborescences de bromure de styrolène. Elles sont imprégnées à leur base d'un liquide siru-

peux. Je les lave à l'alcool, et j'obtiens le bromure de styrolène parfaitement pur



A l'analyse, 0^{gr}, 209 ont donné :

Bromure d'argent..... 0^{gr}, 2975

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Br ²	60,57	60,60

CONCLUSION (¹).

Cette nouvelle étude sur les monamines transforme complètement leur théorie générale, et met au jour des propriétés jusque-là inconnues.

Il arrive fréquemment que les amines obtenues par le procédé d'Hofmann se présentent, en abondance, à l'état de liberté.

Les équations simultanées, dites d'*Hofmann*, ne sont pas d'accord avec cet état, qui résulte au contraire très naturellement du déplacement des amines les plus faibles par d'autres bases plus puissantes, amines ou ammoniacque. Les différents produits, fournis par une même opération, au lieu de se former simultanément, résultent d'une série de transformations successives.

(¹) J'ai donné quelques détails sur la préparation de l'un des éthers que j'ai eu à mettre en œuvre, le *chlorure d'isobutyle*.

Mais plusieurs considérations, intéressantes pour cet éther, en particulier, ne s'appliquent pas à tous ceux que j'ai préparés. Je me suis efforcé, pour tous ces éthers, de réaliser les conditions les meilleures de rendement, de rapidité et de *pureté*. J'ai dû, dans ce Mémoire, nécessairement très long, passer sous silence tout ce qui n'était pas essentiel au sujet. Mais je me réserve de publier mes observations, en les complétant, dans un autre Mémoire.

La condition qui assure la possibilité de ces transformations est le déplacement, entier ou partiel, des amines déjà formées.

Le résultat définitif dépend des vitesses relatives de toutes les réactions, et des affinités diverses des amines pour les éthers et pour leurs acides.

Si les bases tertiaires sont puissantes, elles sont capables de *s'unir* aux éthers, en donnant naissance aux sels d'ammoniums quaternaires, et l'état final est celui de combinaison.

Le plus souvent, il y a une limite à la progression.

Il reste en présence une amine et un éther, sans qu'il y ait *union*.

Si l'on veut pousser l'opération plus loin, l'amine se reproduit à l'état de sel, ou même elle rétrograde.

Comme conséquence, il y a ÉLIMINATION d'un carbure diatomique ⁽¹⁾.

Que le carbure provienne de l'éther seul, ou de l'éther et de l'amine à la fois, le fait de sa production est en harmonie avec ce qu'on peut appeler, d'après M. Berthelot, la *théorie de l'éthylène*.

Quelle que soit la vue adoptée, il faudra toujours, *en fait*, tenir le plus grand compte du carbure.

Il est certaines préparations d'amines où il devient le produit principal, en vertu des transformations successives qui aboutissent à sa production : tel est le cas des caprylamines et des styrolylamines. La connaissance des conditions exactes qui en favorisent le développement permet de s'y opposer, en réalisant des conditions différentes. C'est ainsi qu'en doublant l'ammoniaque on empêche la dicaprylamine de se transformer, et elle va en s'accumulant.

La production d'un carbure diatomique est un indice

(1) Voir la note au bas de la page 93.

précieux de la nature des réactions. On devra toujours le consulter, dans l'application d'une règle célèbre qui fixait le *degré* d'une amine par le *nombre* d'opérations successives nécessaires pour la transformer *intégralement* en sel d'ammonium quaternaire.

Cette règle suppose qu'en général il est possible d'arriver à la base quaternaire; elle ne tient pas compte des phénomènes de reproduction, observés par plusieurs chimistes et Hofmann lui-même (¹), et encore moins des phénomènes de rétrogradation que j'ai découverts, et qui se produisent très fréquemment.

(¹) Même avec l'iodure d'éthyle.

Vu et approuvé :

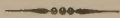
Paris, le 11 novembre 1887.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
E. HÉBERT.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 12 novembre 1887.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Thermochimie.

Vu et approuvé.

Paris, le 11 novembre 1887.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
E. HÉBERT.

Vu et permis d'imprimer.

Paris, le 12 novembre 1887.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

13623

Quai des Grands-Augustins, 55

